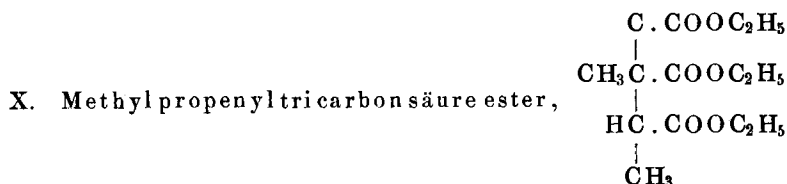


90. C. A. Bischoff und E. Voit: Ueber die beiden  
symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgeteilt in der Sitzung vom 10. März  
von Hrn. C. Bischoff.)



(aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureester).

Neutrale Reaction bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen.

Ausbeute: 27 g zwischen 270 und 280<sup>0</sup>, aufgefangen bei 757 mm  
mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf.

Sdp. corr. 279.0<sup>0</sup>; d = 1.0668; n = 1.4329; D = 36.4.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.0	7.9	8.0 pCt.
C	56.9	56.3	56.9 »

Verseifung mit Schwefelsäure: symmetrische Paradimethyl-  
bernsteinsäure, Schmp. 194<sup>0</sup>, und symmetrische Antidimethyl-  
bernsteinsäure, Schmp. 120<sup>0</sup> 1).

XI. Methylpropenyltricarbonsäureester

(aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Ausbeute: 15 g zwischen 276<sup>0</sup> und 279 g bei 2.3 g Natrium.

Sdp. corr. 278.8; d = 1.0655; n = 1.4334. Analyse siehe Ann.  
Chem. Pharm. 234, 62.

Die Verseifung dieses Esters mit Salzsäure ergab erstens die  
früher schon erwähnte Paradimethylbernsteinsäure<sup>2)</sup>:

Theorie	Gefunden		Berechnet	Molekulargewicht nach Raoult	
	I.	II.		I.	II.
H	6.77	6.95	6.85 pCt.		
C	49.32	49.15	49.03 »	146	135 133

Der Schmelzpunkt der Säure lag, je nachdem das Oelbad lang-  
sam oder rasch erhitzt wurde, zwischen 186 und 190<sup>0</sup>. War das Bad  
auf 180—185<sup>0</sup> vorgewärmt, so ergab sich der Schmelzpunkt bei 194<sup>0</sup>  
(vergl. Otto und Rössing)<sup>3)</sup>.

1) Diese Berichte XXII, 389.

2) Diese Berichte XXII, 2990.

3) Diese Berichte XX, 2731.

Zweitens wurden aus der Mutterlauge obiger Säure concentrisch gruppirte prismatische Nadeln von lebhaftem Glasglanze und vollkommener Durchsichtigkeit erhalten, welche senkrecht auf ihrer Längsrichtung eine vollkommene Spaltung zeigten: die Antidimethylbernsteinsäure:

	Theorie	Gefunden		Berechnet	Molekulargewicht	
		I.	II.		I.	II.
H	6.77	6.74	6.85 pCt.	146	144	151
C	49.32	48.94	49.14 »			

Die Säure schmilzt bei 120° C. und ist in kaltem Wasser weniger als in heissem löslich. Bei 14° lösen 100 Theile Wasser 30 Theile Säure. In Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform ist sie schon in der Kälte reichlich löslich, weit mehr in der Wärme; sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast nicht in Ligroin.

Die wässrige Lösung der Säure giebt, mit Ammoniak neutralisirt, auf Zusatz von Eisenchlorid einen gelbrothen, von Kupfersulfat einen grünblauen flockigen Niederschlag. Baryum-, Zink-, Magnesium-, Kobalt- und Nickelsalze erzeugen keine Fällung.

Die aus den Carbonaten gewonnenen Baryum- und Zinksalze stellen dünne, krystallwasserhaltige Blättchen dar, welche sich in heissem Wasser schwerer lösen als in kaltem.

Das Calciumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich und enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100—105° entweichen.

	Ber. für $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O	16.36	16.77 pCt.
Ca	18.18	18.12 »

Das Silbersalz ist ein schweres, am Licht veränderliches, in Wasser unlösliches Pulver.

	Ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	60.00	59.94 pCt.

Der Aethylester, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.0315 bei 15° gegen Wasser gleicher Temperatur.

Analyse des vacuumtrockenen Präparates:

	Theorie für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
H	8.91	8.94 pCt.
C	59.41	59.94 »

Derselbe destillirt unter Luftdruck bei 221—222° als farbloses Liquidum, die Analysen des Destillates gaben aber zu niedrige Werthe, was wohl auf eine theilweise Dissociation in Aether und Anhydrid zurückzuführen ist.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der V. Meyer-  
schen Methode der Luftverdrängung wurden folgende Zahlen erhalten:

$$b = 752 \text{ mm}; \quad t = 17^{\circ}; \quad v = 22.9 \text{ ccm bei } 0.1000 \text{ g.}$$

Hieraus Dichte = 3.66; Molekulargewicht 105.5 statt 202 (be-  
rechnet). Hierbei (Temperatur des Bleibads  $330^{\circ}$ ) war offenbar eine  
Spaltung in Anhydrid eingetreten, wie denn eine geringe Menge un-  
deutlicher Krystalle beim Abkühlen abgeschieden wurden. In Bezug  
auf die Eigenschaften der von Otto und Zelinsky auf anderen  
Wegen dargestellten Dimethylbernsteinsäuren verweisen wir auf die in  
diesen Berichten erschienenen Abhandlungen.

#### Anhydrisierung und Umwandlung der beiden Dimethylbern- steinsäuren ineinander.

Als die Parasäure auf  $200^{\circ}$  erhitzt wurde, spaltete dieselbe Wasser  
ab, Kohlensäure war nicht nachzuweisen. Setzte man das Erhitzen  
nun so lange fort, als noch Wasser wegging, so wurde beim Erkalten  
eine krystallinische Masse erhalten, die unter vorherigem Erweichen  
bei  $87^{\circ}$  schmolz. Es war dies das Gemisch der Anhydride zweier  
Säuren, denn bei der Umsetzung mit Wasser wurde, wie früher schon  
mitgeteilt, zunächst die Parasäure Schmp.  $194^{\circ}$  regeneriert, dann aber  
aus der Mutterlauge die Antisäure Schmp.  $120^{\circ}$  ausgeschieden. Eine  
Zerlegung des Anhydridgemisches war nicht zu bewerkstelligen. Die  
so erhaltene Umwandlungssäure zeigte folgende Zusammensetzung.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
H	6.77	6.81	6.69 pCt.
C	49.32	48.88	49.29 »

Die Säure war also identisch mit der oben beschriebenen Anti-  
säure. Die Umwandlung der Parasäure in die Antisäure war insofern  
zeitlich verfolgbar, als

8 g Parasäure	nach 1 stündigem Erhitzen	6.6 g Para-	und 1.2 g Antisäure
8 g »	» 4 »	» 5.4 g »	» 2.5 g »
8 g »	» 8 »	» 1.0 g »	» 7.0 g »

ergaben. In allen drei Fällen zeigte das Anhydrid den früher ange-  
gebenen Schmelzpunkt  $87^{\circ}$ . Das gleiche Anhydrid wurde durch Erhitzen  
reiner Antisäure gewonnen und gab dann lediglich diese bei der Um-  
setzung mit Wasser. Das Anhydrid ist offenbar identisch mit dem  
von Otto und Rössing durch Behandeln der Antisäure mit Acetyl-  
chlorid dargestellten Körper.

	Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
H	6.25	6.31	6.30 pCt.
C	56.27	56.10	56.16 »

Das Anhydrid der Parasäure, aus dieser, wie Otto und Rössing angeben, mittelst Acetylchlorid dargestellt, schmolz bei  $38^{\circ}$  und liefert mit Wasser lediglich Parasäure. Zur Ueberführung der Antisäure in die Paramodification wurden 2 g mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.452 14 Stunden lang im Einschmelzrohr auf  $180-190^{\circ}$  erhitzt. Druck war beim Oeffnen des erkalteten Rohres nicht vorhanden. Bei der fractionirten Krystallisation wurden 1.4 g Parasäure (Schmp.  $194^{\circ}$ ) gewonnen, d. h. 70 pCt. der angewandten Antisäure.

#### Imide der beiden Dimethylbernsteinsäuren.

10 g Antisäure, mit wässrigem Ammoniak neutralisirt, wurden auf dem Wasserbade eingedampft; der so erhaltene Syrup erstarrte nach mehrtägigem Stehen über Natronkalk zu einer glasigen Masse. Als diese der Destillation unterworfen wurde, entwich Wasser und Ammoniak, und bei etwa  $300^{\circ}$  destillirte ein wasserklares Oel über. Letzteres erstarrte schon in der Vorlage und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt  $106^{\circ}$ .

Berechnet		Gefunden		
für das Imid, $C_6H_9O_2N$ ,		I.	II.	III.
H	7.09	7.21	7.08	— pCt.
C	56.69	56.47	56.56	— »
N	11.02	—	—	11.51 »

Das Imid bildet dünne, concentrisch angeordnete Nadeln (aus Benzol) oder flache, sechsseitige Tafeln (aus Wasser oder Aether). In Ligroïn ist dasselbe sehr schwer, in Aether schwer, in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Wasser leicht löslich. Mit Kalilauge gekocht, zersetzte es sich. Aus der Salzlösung konnte die Antisäure, und zwar ausschliesslich diese, isolirt werden.

Das Imid der Parasäure konnte nicht auf demselben Wege gewonnen werden. Es resultirten hierbei Krystalle, welche zwischen  $70$  und  $102^{\circ}$  schmolzen, durch fractionirte Krystallisation aus Aether und aus Wasser nicht getrennt werden konnten, und bei der Zersetzung hauptsächlich Anti-, neben geringen Mengen Parasäure lieferten. Es war also hier dieselbe Umlagerung wie bei der Anhydridbildung eingetreten.

Das der Parasäure zugehörige Imid, welches nur diese Säure zurücklieferte, konnte dagegen auf folgendem Wege erhalten werden: 10 g Paradimethylbernsteinsäurediäthylester wurden mit der vierfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im Rohr auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Nach 10 Stunden war keine Einwirkung bemerkbar; nun wurde bei  $0^{\circ}$  trockenes Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und weitere 10 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten hatten sich kleine Krystalle ausgeschieden. Die ganze Masse wurde eingedampft, mit

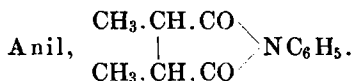
Aether gewaschen, dann gelinde erwärmt; durch Auskochen mit Benzol wurde ein in strahligen Krystallen anschliessender farbloser Körper erhalten, welcher bei 78° schmolz. In Bezug auf Löslichkeit verhielt er sich ähnlich wie das Antiimid. Er war jedoch das gesuchte Paraimid, da er ausschliesslich Parasäure lieferte.

Analyse des Paradimethylbernsteinsäureimids:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	Gefunden		
		I.	II.	
H	7.09	7.17	—	pCt.
C	56.69	56.53	—	»
S	11.02	—	10.94	»

Anile und Anilide der α-Dimethylbernsteinsäuren.

Die Antisäure lieferte beim Erhitzen mit 2 Mol. Anilin direct das



	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	
H	6.40	6.36	9.55	—	pCt.
C	70.94	71.20	71.06	—	»
N	6.90	—	—	7.10	»

Zur Darstellung desselben wurde so lange erhitzt, bis Anilin zu destilliren begann. Die rohe Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper schmolz bei 146°, war leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, viel schwerer in Wasser. Er schied sich in Form feiner Nadelchen ab.

Die analoge Behandlung der Parasäure lieferte ein Anil vom Schmelzpunkt 126°.

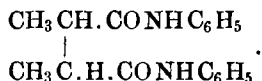
	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	
H	6.40	6.66	6.58	—	pCt.
C	70.94	71.40	71.03	—	»
N	6.90	—	—	1.24	»

Diese Substanz, dem Antisäureanil sehr ähnlich, war ein Gemisch, welches sich zwar durch fractionirte Krystallisation nicht trennen liess, aber beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung (wässrige wirkte nicht ein) nach dem Ansäuern der Salzsäure Anti- und Parasäure zu gleichen Theilen lieferte. Also auch hier hatte eine partielle Umlagerung stattgefunden.

Zur Darstellung der Anilide wurden beide Säuren zunächst in die Chlorüre übergeführt und letztere als zwischen 186 und 197° siedende ölige Flüssigkeiten erhalten. Beide Chlorüre lieferten aus-

schliesslich die ihnen zugehörige Säure. Oberhalb 197° dagegen ging das Parachlorür in Antichlorür über.

Durch Umsetzung der Chlorüre mit Anilin in ätherischer Lösung wurden nach dem Wegwaschen des salzsauren Anilins mittelst heissen Wassers, durch Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol die beiden Anilide in Form kleiner, schneeweisser Nadeln erhalten. Beide lösten sich in Aether, Eisessig und den gebräuchlichen Mineralsäuren und wurden aus den Lösungen durch Wasser unverändert ausgeschieden.



Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden					
	Anti			Para		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
H 6.76	6.69	6.56	—	6.69	6.89	— pCt.
C 72.97	73.21	72.86	—	72.81	72.95	— »
N 9.46	—	—	9.56	—	—	9.29 »

Der Schmelzpunkt des Antianilides lag bei 222°, der des Paraderivates bei 235°. Nach der Spaltung mit alkoholischem Kali im Rohr (6—8 Stunden bei 120°) konnten die Ausgangssäuren zurückgewonnen werden. Eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

### 91. C. A. Bischoff und E. Voit:

#### Ueber die Beziehungen der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zur Pyrocinchonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Die Angaben Otto's und Beckurt's<sup>1)</sup>, dass aus der Pyrocinchonsäure, wenn man dieselbe reducirt, eine Butancarbonsäure vom Schmelzpunkt 194° und Aethylmethylmalonsäure vom Schmelzpunkt 120° entstehe, haben Otto und Rössing später dahin berichtigt, dass die zweite Säure dieselben Beziehungen zur ersten aufweise, wie sie bei der von Leuckart zuerst isolirten zweiten *s*-Dimethylbernsteinsäure neuerdings von uns klar gestellt worden sind. Dass Rach früher nur die hochschmelzende Reductionssäure aufgefunden hatte, ist offenbar auf die relativ geringen Mengen Pyrocinchonsäure zurückzuführen, welche ihm seiner Zeit zur Verfügung gestanden haben. Wir halten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 841.