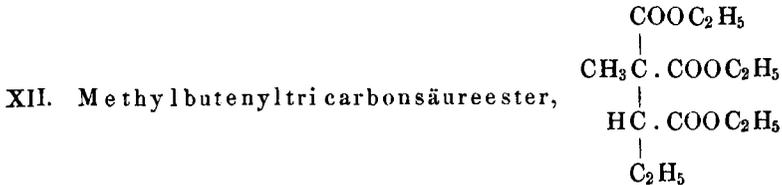


**92. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber symmetrische Aethyl-Methyl-, Trimethyl-, symmetrische und asymmetrische Diäthyl- und Aethyldimethylbernsteinsäure.**

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



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

Bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

Ausbeute:  $b = 767$  mm.

250—270°: 13 g

270—280°: 8 g

280—290°: 37 g

58 g

Daneben sehr viel niedrig siedende Producte.

Schmp. corr. 281.5° C.

$d = 1.0575$ ;  $n = 1.4347$ ;  $D = 36.7$ .

Verseifung mit Schwefelsäure: symmetrische Paraäthylmethylbernsteinsäure, Schmp. 167.5°<sup>1)</sup> und symmetrische Mesoäthylmethylbernsteinsäure<sup>2)</sup>.

XIII. Methylbutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Bei 23 g Natrium nach zweistündigem Stehen neutral.

Ausbeute:  $b = 763$  mm.

200—260°: 17.1 g

260—275°: 15.1 g

275—281°: 193.4 g

225.6 g

Schmelzpunkt corr. 281.8°.

$d = 1.0523$ ;  $n = 1.4340$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1817.

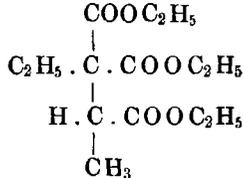
<sup>2)</sup> Vergl. Zelinsky, Journ. d. russ. chem. Ges. XXI, 385. Dasselbst ist der Schmelzpunkt 84° angegeben. Wir haben die Hauptmasse der Säure noch nicht fest bekommen. Auch Zelinsky erwähnt, dass dieselbe die Eigenschaft hat, lange flüssig zu bleiben. Die bis jetzt ausgeschiedenen Krystalle schmelzen zwischen 88 und 89°.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.3	8.1	8.2 pCt.
C	58.3	58.2	58.0 »

Verseifung mit Schwefelsäure: die sub XII. genannten beiden Aethylmethylbernsteinsäuren.

## XIV. Aethylpropenyltricarbonsäureester,



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

Bei 11.5 g Natrium nach eineinhalbstündigem Kochen neutral.

Ausbeute:  $b = 756$  mm.

220—240°: 12 g

240—260°: 11 g

260—270°: 2 g

270—280°: 6 g

280—290°: 34 g

65 g

Siedepunkt corr. 272.8°.

$d = 1.0609$ ;  $n = 1.4374$ ;  $D = 36.4$ .

Verseifung mit Schwefelsäure: die Paraäthylmethylbernsteinsäure  
Schmelzpunkt 167.5° und syrupartige Mutterlaugen.

## XV. Aethylpropenyltricarbonsäureester

(aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 9 g Natrium nach dreistündigem Kochen neutral.

Ausbeute:  $b = 772$  mm.

260—275°: 7 g

284—286°: 28 g

275—280°: 8 g

286—288°: 10.5 g

280—282°: 7 g

288—290°: 1 g

72.5 g

Siedepunkt corr. 282.8°.

$d = 1.0607$ ;  $n = 1.4373$ .

Analysen:

	Theorie	Gefunden
H	8.3	8.1 pCt.
C	58.3	58.1 »

Verseifung mit Schwefelsäure: die beiden sub XII erwähnten Aethylmethylbernsteinsäuren.



(aus Natriummethylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester (Siedepunkt 160—165°)).

Bei 29.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

Ausbeute: bei 760 mm mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf:

240°: 75.2 g	280—285°: 26.2 g
240—260°: 8.2 g	285—286°: 6.7 g
260—275°: 10.5 g	287°: 88.7 g
275—280°: 12.2 g	287—290°: 22.0 g
	248.8 g

Siedepunkt corr. 284.3°.

$d = 1.0524$ ;  $n = 1.4333$ ;  $D = 36.6$ .

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.3	8.1	8.0 pCt.
C	58.3	57.7	57.8 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Hauptmenge Schmp. 105°: Trimethylbernsteinsäure, geringe Antheile, welche zwischen 108 und 122° schmelzen.

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	7.5	7.3	7.5 pCt.
C	52.5	52.6	52.2 »

Anhydrid: Schmelzpunkt 67—82°.

	Theorie	Gefunden
H	7.0	7.1 pCt.
C	59.2	58.7 »

### XVII. Methylisobutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl).

Bei 13.2 g Natrium nach zweistündigem Kochen neutral.

Ausbeute:  $b = 765.4$  mm.

240—250°: 4.3 g	270—275°: 44 g
250—260°: 16 g	275—276°: 6 g
260—270°: 42 g	276—277°: 9 g
	121.3 g

Siedepunkt corr. 277.8°.

$d = 1.0575$ ;  $n = 1.4341$ .

## Analysen:

	Theorie	Gefunden		
		I.	II.	III.
H	8.3	8.2	8.3	8.3 pCt.
C	58.3	57.3	57.5	57.4 »

Verseifung: Gemisch von *o*. Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 140°) und der sub XVI beschriebenen Trimethylbernsteinsäure. Aus diesem Resultat, sowie aus den Verbrennungen und den physikalischen Constanten des Esters geht unzweifelhaft hervor, dass die Methylierung auf diesem Weg keine vollständige war, wie wir ähnliches auch bei anderen substituirten Aethenyltricarbonsäureestern beobachtet hatten. Es ist daher rathsam, den sub XVI angegebenen Weg vorzuziehen.



(aus Natriumäthylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester).

Bei 11.5 g Natrium nach einstündigem Kochen neutral.

Ausbeute:  $b = 757$  mm:

250—270°:	13 g
270—280°:	3 g
280—295°:	20 g
	36 g

Corr. Siedepunkt 285.5°.

$d = 1.0527$ ;  $n = 1.4375$ ;  $D = 36.7$ .

## Analyse:

	Theorie	Gefunden	
		8.1	8.2 pCt.
H	8.6	8.1	8.2 pCt.
C	59.6	58.4	58.3 »

Verseifung mit Schwefelsäure. Die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren (Para Schmp. 192° und Anti Schmp. 129°) in Hauptmenge, in geringer Menge Monoäthylbernsteinsäure, Schmp. 98°, endlich die früher beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 137.5°<sup>1)</sup>.

## XIX. Aethylbutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 11.5 g Natrium nach vierstündigem Kochen neutral.

Ausbeute und Analysen: siehe diese Berichte XXI, 2093.

Corr. Siedepunkt 285.1°;  $d = 1.0472$ ;  $n = 1.4355$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2109.

Verseifung mit Schwefelsäure: Dieselben Säuren wie sub XVIII. Ausserdem eine Säure Schmp. 137° von der Zusammensetzung einer Diäthylbernsteinsäure.



(aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Bromdiäthylester  
(Sdp. 195—205°).

Letzterer Ester wurde mit 70 pCt. Ausbeute aus Diäthylessigsäure nach dem von mir früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> gewonnen.

Bei 19.1 g Natrium nach mehrtägigem Kochen nicht neutral.

Die Ausbeute war sehr unbefriedigend.

Corr. Siedepunkt 289.3°.

$d = 1.0447$ ;  $n = 1.4373$ ;  $D = 36.4$ .

Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.6	8.4	8.4 pCt.
C	59.6	58.3	58.4 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Die in Wasser schwer lösliche, sich zunächst ölig abscheidende  $\alpha$ s. Diäthylbernsteinsäure, deren Anhydrid bei ca. 271° siedet. Die Säure erstarrte nur sehr schwierig. Die geringen bis jetzt fest gewordenen Antheile zeigten den Schmelzpunkt 86°, doch ist es fraglich, ob letzterer constant ist. Nach den Analysen der öligen Säure haben wir es aber jedenfalls mit einer Diäthylbernsteinsäure zu thun.



(aus Natriumäthylmalonsäureester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester).

Bei 46 g Natrium nach fünfständigem Kochen neutral.

Ausbeute: 311.5 g zwischen 260 und 295°.

Corr. Siedepunkt 294.3°.

$d = 1.0435$ ;  $n = 1.4372$ ;  $D = 36.7$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2090

## Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	8.6	8.4 pCt.
C	59.6	59.2 »

Verseifung mit Schwefelsäure: Hauptmenge Schmp. 63°, daneben in nicht unbedeutender Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 105°. Getrennt werden die beiden Säuren durch fractionirte Krystallisation aus Wasser.

Analysen: I und II: Schmp. 105°; III und IV: Schmp. 63°; V: Schmp. 63°, durch Umlagerung erhalten.

	Theorie	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
H	8.1	8.2	8.0	8.0	7.9	8.1 pCt.
C	55.2	55.4	54.9	55.0	55.1	54.9 »

Zur Bezeichnung der beiden Säuren schlagen wir die Buchstaben h für die hoch- und n für die niedrig schmelzende vor. In wie weit nun die h-Aethyl-dimethylbernsteinsäure und die n-Aethyl-dimethylbernsteinsäure den Anforderungen entsprechen, welche man an dynamisch isomere Körper stellen kann, soll später erörtert werden.

## XXII. Aethylisobutenyltricarbonsäureester

(aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Jodäthyl).

Bei 5 g Natrium ohne Kochen neutral.

Ausbeute: 45 g zwischen 280 und 287°.

Corr. Siedepunkt: 282.3°.

d = 1.0550; n = 1.4344.

## Analysen:

	Theorie	Gefunden	
H	8.6	8.2	8.1 pCt.
C	59.6	57.6	57.6 »

Verseifung: Beim Fractioniren der rohen Krystallmasse aus Wasser kam zuerst as. Dimethylbernsteinsäure Schmp. 140° in vorwiegender Menge zum Vorschein:

## Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	6.8	6.9 pCt.
C	49.3	49.3 »

Aus den Mutterlaugen wurden in geringerer Menge die beiden sub XXI beschriebenen Säuren getrennt. Es war also hier, analog der Reaction XVII, die Aethylirung unvollständig gewesen, was im Einklang steht mit den Analysenresultaten und den physikalischen Constanten, die der dreibasische Ester ergeben hatte.