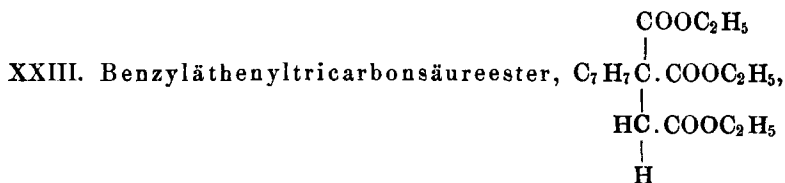


93. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Benzylbernsteinsäure und ihre Homologen.

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



aus Natriumäthyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 6.4 g Natrium nach halbstündigem Kochen neutral. Ausbeute: 38 g zwischen 230—238° bei 38 mm. Sdp. corr.: 336.3°; $d = 1.1079$; $n = 1.4844$; $D = 35.7$.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	7.1	7.3 pCt.
C	64.3	63.7 »

Verseifung mit alkoholischem Kali: Benzyläthyltricarbonsäure, Schmp. 168.5° unter Gasentwicklung.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	4.8	4.9 pCt.
C	57.1	56.6 »

Aus dieser durch Erhitzen: Benzylbernsteinsäure¹⁾, Schmelzpunkt 161°.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	5.8	5.8 pCt.
C	63.5	63.4 »

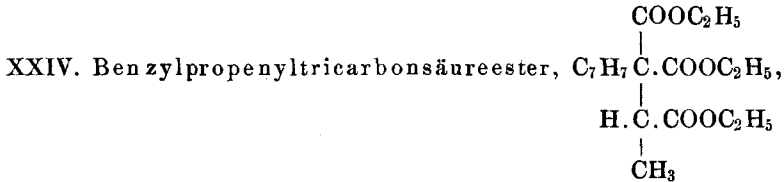
Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Gereinigt wurde dieselbe durch Lösen in Aceton, aus welchem sie nach Zusatz von Aether und Ligroin allmählich in weissen Blättchen auskrystallisiert. Das Zink-, Silber-, Kupfer-, Calcium-, Bleisalz ist schwer löslich, Baryum- und Strontiumsalz löslich, Kobalt- und Nickelsalz scheidet sich beim Erwärmen aus.

Anhydrid: Schmp. 99°.

¹⁾ Vergl. A. Baeyer und W. Perkin, diese Berichte XVII, 449.

Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	5.3	5.7 pCt.
C	69.5	69.4 »



aus Natriumpropenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 7.4 g Natrium nach siebenstündigem Kochen neutral. Ausbeute: 73 g zwischen 200—250° bei 30 mm. Sdp. corr.: 337.8°; $d = 1.1003$; $n = 1.4850$; $D = 35.6$.

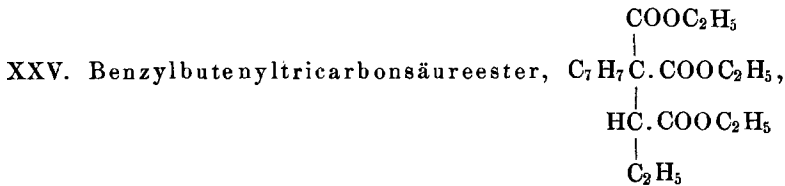
Analyse:

	Theorie	Gefunden
H	7.4	7.3 7.3 pCt.
C	65.1	65.2 65.0 »

Verseifung mit alkoholischem Kali: Nach zweieinhalbstündigem Kochen fertig. Gemisch von Benzylmethylbernsteinsäuren und Benzylmethyläthenyltricarbonsäure. Das Gemisch wurde bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf 150—160° erhitzt, sodann bei 20 mm Druck destilliert. Bei 180° ging ein sofort farblos erstarrendes Oel über. Die daraus erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Behandeln mit Aether, geglühter Pottasche und dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 110° und erwiesen sich als Benzylmethylbernsteinsäureanhydrid:

	Theorie	Gefunden
H	5.9	6.0 pCt.
C	70.6	70.2 »

Die aus dem Anhydrid gewonnene Benzylmethylbernsteinsäure schmolz bei 135°, die aus der dreibasischen Säure direct gewonnene bei 120—123°. Beide schienen noch Gemische zu sein.



aus Natriumbutenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 46 g Natrium nach 10 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen neutral. Ausbeute: 466 g zwischen 218—255°; bei 23—43 mm. Sdp. corr.: 336.1°;

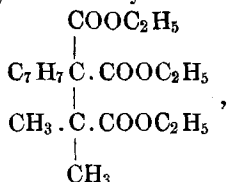
$d = 1.0899$; $n = 1.4867$; $D = 35$. Analysen: s. diese Berichte XXII, 1818.

Verseifung mit alkoholischem Kali: I. symmetrische Parabenzyl-äthylbernsteinsäure, Schmp. 157.5° , und II. symm. Mesobenzyl-äthylbernsteinsäure, Schmp. 123.5° .

Analysen:

	Theorie	Gefunden			
		Para		Meso	
		I.	II.	I.	II.
H	6.8	6.6	6.7	6.8	6.7 pCt.
C	66.1	65.8	66.1	65.6	65.6 »

XXVI. Benzylisobutenyltricarbonsäureester,



aus Natriumisobutenyltricarbonsäureester und Benzylchlorid.

Bei 15.4 g Natrium nach vierzehnstündigem Kochen neutral. Ausbeute:

28.5 mm	125—165 $^{\circ}$	40 g	
» »	165—180 $^{\circ}$	19 »	
	180—200 $^{\circ}$	31 »	
	200—220 $^{\circ}$	12 g	} Sp. 234 bei 18 mm » 240 » 23 »
	210—240 $^{\circ}$	50 »	
	240—250 $^{\circ}$	15 »	
		77 g	

Sdp. corr.: 336.6° ; $d = 1.0950$; $n = 1.4834$; $D = 35.3$.

Analysen:

	Theorie	Gefunden (Fraction 233 $^{\circ}$)	
H	7.7	7.3	7.4 pCt.
C	65.9	66.4	66.2 »

Verseifung mit alkoholischem Kali:

Der Hauptmenge nach entstand hier die dreibasische Säure: Benzylmethyläthenyltricarbonsäure, welche unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 178° schmolz. In geringerer Menge wurde isolirt eine Benzylmethylbernsteinsäure, welche ohne Gasentwicklung zwischen 153 und 155° schmolz. Endlich wurden aus den leichter löslichen Antheilen Säuren vom Schmelzpunkt 115 bis 120° und 120 — 132° erhalten, welche vermuthlich Gemische der erwarteten beiden dynamisch-isomeren Säuren sein dürften.

Die aus dem im Vacuum destillirten Anhydrid durch Auflösen in Kali, Füllen mit Salzsäure gewonnene Säure schmilzt vorläufig bei 125 — 128 °.

Analyse der Benzylisobutenyltricarbonsäure:

	Theorie	Gefunden
H	5.7	5.9 pCt.
C	60.0	60.0 »

94. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber die Anhydrisirung und Umlagerung der substituirtten Bernsteinsäuren.

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

Da wir bis jetzt mit Ausnahme der von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit E. Voit oben beschriebenen *s*-Dimethylbernsteinsäuren die Anhydrisirung nur durch Destillation vorgenommen haben, so beschränken wir uns für heute auf folgende Uebersicht:

I. Zersetzung der Bernsteinsäuren im Oelbad bei 200—300° im Destillationskolben.

II. Zersetzung der trockenen Säuren im Einschmelzrohr bei 200°.

III. Zersetzung der Säuren im Einschmelzrohr bei 200° in Gegenwart von concentrirter Salzsäure.

Die I. Versuchsreihe hat unter Bestätigung theilweiser älterer Angaben ergeben, dass alle von uns untersuchten Bernsteinsäuren bei höherer Temperatur Wasser abspalten und dabei in Anhydride übergehen, welche bei den Alkylbernsteinsäuren an der Luft, bei den benzylirten im Vacuum unzersetzt destillirbar sind. Um bei den geometrisch bezw. dynamisch isomeren Körpern möglichst einheitliche Producte zu erhalten, werden die Säuren sehr lange auf 200° erhitzt und erst dann die Temperatur bis zum Sieden der Anhydride gesteigert. Letztere wurden innerhalb enger Grenzen — zwischen 2° oder 5° — aufgefangen und im zugeschmolzenen Gefäß zunächst in die Kälte gestellt. Die flüssig gebliebenen werden direct analysirt, die festgewordenen aus Aether oder Benzol mit Zusatz von geglühtem Kaliumcarbonat umkrystallisirt.

Wir geben folgende Zusammenstellung: