

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:

	Schmp. 180°	Anhydrid	Schmp. 120°. Sdp. 256°.
1. Bernsteinäure	Schmp. 180°		
2. Methylbernsteinsäure	» 112°	»	flüssig. Sdp. 244.9°.
3. Aethylbernsteinsäure	» 98°	»	» 243°.
4. as. Dimethylbernsteinsäure	» 140°	»	Schmp. 29°, Sdp. 230° bei 782 mm ¹⁾ .
5. as. Diäthylbernsteinsäure	» 86° [?]	»	flüssig. Sdp. 271° bei 768.3 mm
6. <i>p</i> -Dimethylbernsteinsäure	» 194°	»	Schmp. 38°. Geht in Anti über.
7. <i>α</i> - » »	» 120°	»	» 87°. Sdp. ?
8. <i>p</i> -Diäthylbernsteinsäure	» 192°	»	» ? Geht in Anti über.
9. <i>α</i> - » »	» 129°	»	flüssig. Sdp. 246°.
10. <i>p</i> -Aethylmethylbernsteinsäure	» 168.5°	»	Schmp. ? Geht in Meso über.
11. <i>m</i> - » »	» 84°	»	flüssig. Sdp. 243°.
12. Trimethylbernsteinsäure	» 105°	»	Schmp. 67—82°. Sdp. 282° bei 782 mm.
13. <i>h</i> -Aethyldimethylbernsteinsäure	» 105°	»	» ? Geht in 14 über.
14. <i>n</i> - » »	» 63°	»	flüssig. Sdp. 281° bei 782 mm.
15. Benzylmethylbernsteinsäure	» 161°	»	Schmp. 99°. Sdp. 220.5° bei 59 mm.
16. <i>p</i> -Benzylmethyl } ¹⁾	» 135°		
17. <i>m</i> - » }	» 120°		
18. <i>p</i> -Benzyläthyl	» 157.5°		» 110°. Sdp. 197° bei 31 mm.
19. <i>m</i> - »	» 123.5°		» ? Geht in Meso über.
20. <i>h</i> -Benzylmethyl } ²⁾	» 125—128°		» 47° ¹⁾ . Sdp. 207.5° bei 41 mm.
21. <i>n</i> - » }	» 154°		» 103°. Sd. 222° bei 17 mm.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind noch nicht vollständig constant.

²⁾ Die Trennung ist noch nicht ganz sicher durchgeführt.

Die specielle Beschreibung dieser Anhydride behalten wir uns für später vor. Von dem Trimethylbernsteinsäureanhydrid können wir zur Zeit noch nicht sagen, ob der unscharfe Schmelzpunkt auf ein Gemisch zweier Anhydride oder auf das Vorhandensein kleiner Mengen Säure zurückzuführen ist. Ferner erübrigt uns noch die Aufarbeitung der bei der Destillation der Anhydride erhaltenen Nebenfraktionen, die manchmal auffallend hoch sieden und möglicher Weise Anhydrosäuren enthalten.

Die II. Versuchsreihe im Einschmelzrohr hat bis jetzt folgende Resultate geliefert:

	Schmp. vor dem Erhitzen:	Schmp. nach dem Erhitzen (12 Stunden) der einzelnen Fraktionen aus Wasser:
1. Bernsteinsäure	180°	180°
2. Methylbernsteinsäure	120°	120°
3. Aethylbernsteinsäure	98°	98°
4. Benzylbernsteinsäure	161°	161°
5. as. Dimethylbernsteinsäure	140°	140°
6. p-Dimethylbernsteinsäure	194°	ca. 50 pCt. 194° und 48 pCt. 123°.
7. a- »	120°	ca. 40 pCt. 185—186° und 50 pCt. 120°.
8. p-Diäthylbernsteinsäure	192°	ca. 30 pCt. 135—180°; 10 pCt. 135—150°; 20 pCt. 130—135°; 20 pCt. 128°.
9. a- »	128°	ca. 25 pCt. 130—168°; 65 pCt. 128°.
10. h-Aethyldimethylbernsteinsäure	105°	74° } noch nicht zerlegt. 70° }
11. n- »	63°	
12. p-Benzyläthylbernsteinsäure	157.5°	108°
13. m- »	123.5°	108° und 123.5°.

Obwohl bei einzelnen Säuren die Versuche noch nicht zu Ende geführt sind, lässt sich doch schon Folgendes constatiren:

Die monosubstituirten Bernsteinsäuren, welche bis zum letzten Tropfen quantitativ aufgearbeitet worden sind, zeigen ebenso wenig wie die *as.* disubstituirten eine Veränderung. Die symmetrisch disubstituirten geometrisch- und dynamisch-Isomeren streben unter den Versuchsbedingungen einem Gleichgewichtszustande zu, so dass hier die hochschmelzende neben der niedrighschmelzenden sich reciprok bildet und beständig bleibt. Diese hochinteressante Erfahrung soll womöglich quantitativ näher aufgeklärt werden.

Die III. Versuchsreihe endlich, das Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, welches schon früher auf die *s*-Diäthyl-, Dimethyl- und Diphenylbernsteinsäuren angewendet worden war, hat bis jetzt folgende Daten ergeben:

1. Bernsteinsäure unverändert.
2. Methylbernsteinsäure »
3. Benzylbernsteinsäure »
4. *as.* Dimethylbernsteinsäure »
5. *p*-Dimethylbernsteinsäure »
6. *a*- » » ging in Para Schmp. 194⁰ über.
7. *p*-Diäthylbernsteinsäure unverändert.
8. *a*- » » ging in Para Schmp. 192⁰ über.
9. Trimethylbernsteinsäure unverändert.
10. *n*-Aethyldimethylbernsteinsäure (Schmp. 63⁰) ging in die höher schmelzende¹⁾ Isomere über.
11. *m*-Benzyläthylbernsteinsäure ging in Para Schmp. 157.5⁰ über.

Wir wissen nunmehr, dass die geometrisch isomeren Säuren in einander übergeführt werden können und beabsichtigen, die bis jetzt verwendeten Methoden:

1. Anhydrisirung in der Wärme,
2. Erhitzen unter Druck,
3. Erhitzen mit Säuren unter Druck,
4. Erhitzen der Säureamide,
5. » » Säureanilide,
6. » » Säurechloride,

auf die übrigen geometrisch isomeren, sowie auf die dynamisch isomeren trisubstituirten Bernsteinsäuren auszudehnen. Durch die Beiträge, welche die HH. Auwers und V. Meyer bei der Tetramethylbernsteinsäure und bei Bestimmung der Wärmetönung der übrigen methylirten Bernsteinsäuren bezw. Anhydride in Aussicht stellen, wird unsere Kenntniss dieses Gebietes jedenfalls in hocheurefreulicher Weise erweitert werden.

¹⁾ Den glatten Schmelzpunkt 105⁰ haben wir bei der ausserordentlich mühsamen Trennung noch nicht erreicht.