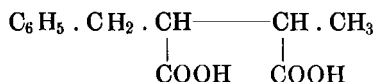


304. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Benzylmethyl- und Benzoldimethylbernsteinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die vor Kurzem ¹⁾ geäußerte Vermuthung, dass die damals beschriebene symmetrische Benzylmethylbernsteinsäure



noch ein Gemisch isomerer Säuren sei, hat sich bei der Aufarbeitung grösserer Mengen bestätigt. Wir haben nunmehr zwei geometrisch isomere Säuren isolirt, welche wir analog den Benzyläthylverbindungen durch die Präfixe Para- und Meso- von einander unterscheiden wollen. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

77 g des zwischen 220 und 225° unter einem Druck von 15 mm übergegangenen Benzylpropenyltricarbonsäureesters wurden mit 55 g Kaliumhydrat und 150 ccm Alkohol zweieinhalb Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Verseifung beendet. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt und die mit Aether ausgezogene rohe Säure 3 Tage mit concentrirter Salzsäure am Kühler gekocht. Nach dem vollständigen Verjagen der Salzsäure blieb eine feste Masse zurück, die mit Wasser öfters ausgekocht wurde. Die verschiedenen Auskochungen lieferten beim Erkalten Krystalle, welche zwischen 123 und 130° schmelzen.

Zur Darstellung der Mesosäure wurden 10 g während 12 Stunden im Oelbade auf 250° erhitzt. Eine kleine Menge festen Destillates schmolz zwischen 107—108° und war das früher schon beschriebene Anhydrid (Schmp. 110°). Durch dieses Erhitzen wurde eine vollständige Anhydrisirung erreicht. Der feste Rückstand zeigte, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmp. 108—110°. 3.8 g des Anhydrides wurden dann mit 65 ccm Wasser anhaltend gekocht. Aus der erkalteten Lösung setzten sich Krystalle ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser den constanten Schmp. 138° zeigten.

Die Mesobenzylmethylbernsteinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 655.

Die Analyse ergab die für die Formel berechneten Werthe.

| Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$ | | Gefunden |
|----------------------------|------|-----------|
| C | 64.9 | 65.0 pCt. |
| H | 6.3 | 6.3 » |

Die Parasäure wurde erhalten, indem 2 g des oben genannten Gemisches mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser 2 Tage lang im Rohr auf 200—240° erhitzt wurden. Der krystallinisch erstarrte Röhreninhalt war durch eine geringe Menge Farbstoff hellviolett gefärbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wurden feine Nadeln erhalten, welche bei 159—160° schmolzen.

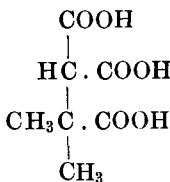
| Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$ | | Gefunden |
|----------------------------|------|-----------|
| C | 64.9 | 65.1 pCt. |
| H | 6.3 | 6.5 » |

Die beiden Säuren sind in ihren Eigenschaften und in ihrem Leitvermögen den früher beschriebenen Benzyläthylbernsteinsäuren so ähnlich, dass dieselben als wirkliche Bernsteinsäuren angesehen werden müssen.

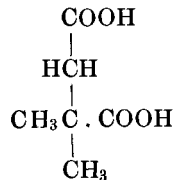
Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester hatten wir beobachtet, dass die Ausbeute an hochsiedendem benzylirtem Ester viel geringer war, als bei den anderen benzylsubstituirt dreibasischen Estern. Wir änderten daher die Versuchsbedingungen mehrfach ab und wollen in Kürze die Resultate beschreiben, da dieselben von Bedeutung sind für das Verständniss der merkwürdigen Erscheinungen, welche die Verseifungsproducte boten. Unsere Vermuthung, dass letztere, soweit wir dieselben bei unserer letzten Publication in Händen hatten, noch Gemische waren, wurde wiederum bestätigt, aber zu unserer grossen Ueberraschung konnten wir aus den krystallinischen Antheilen allein bis jetzt sieben Säuren isoliren, während noch beträchtliche Mengen öligere Antheile nicht aufgearbeitet sind. Es ist dies die eigenartigste Reaction, welcher wir bis jetzt in der Bernsteinsäuregruppe begegnet sind.

Die genannten gut krystallisirenden Säuren sind nach dem Ergebniss der seitherigen Untersuchung:

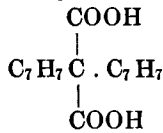
I. Isobutenyltricarbonsäure.



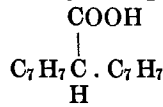
II. as. Dimethylbernsteinsäure.



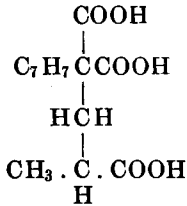
III. Dibenzylmalonsäure.



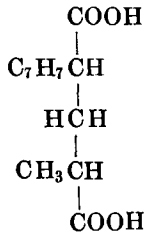
IV. Dibenzylessigsäure.



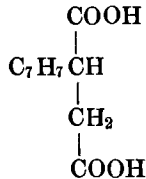
V. Benzylmethylcarboxyglutarsäure.



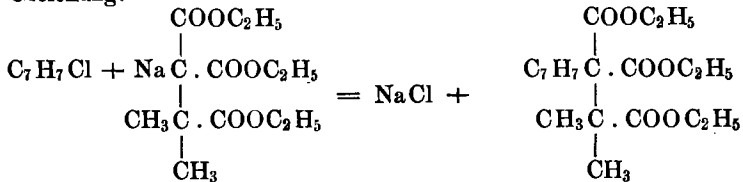
VI. Benzylmethylglutarsäure.



VII. Benzylbernsteinsäure.



Würde der Process normal verlaufen sein, so hätte sich nach der Gleichung:



ein dreibasischer Ester bilden müssen, welcher bei normaler Verseifung die früher erwarteten Benzylisobutenyltricarbonsäure und Benzyl dimethylbernsteinsäure hätte liefern müssen.

Die früher ¹⁾ genannten 50 g Ester vom Siedepunkt 210—240° wurden mit 38.5 g Kaliumhydrat und 320 ccm Alkohol verseift.

Nach 7 Stunden war der Process beendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefelsäure zersetzt und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 655.

ölige Masse, welche zwei Stunden lang im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Hierbei gingen Spuren eines schwach sauren Oeles über, die nicht näher untersucht werden konnten (Metacrylsäure?). Das zurückgebliebene Oel wurde mit Wasser unter Druck im Wasserbade ausgekocht. Nach 5 Stunden wurde das Wasser decantirt und gab als erste Ausscheidung eine geringe Menge einer krystallinischen Säure, welche zwischen 153 und 155° schmolz und beim stärkeren Erhitzen keine Kohlensäure abgab. Da der geringen Menge wegen von einer weiteren Reinigung der farblosen Krystalle abgesehen werden musste, bestimmten wir das Leitvermögen und die quantitative Zusammensetzung und erfuhren dadurch, dass

VII. Benzylbernsteinsäure

vorlag.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 63.5 | 63.3 pCt. |
| H | 5.8 | 5.9 » |

Die Mutterlaugen lieferten schön krystallinische Fractionen, welche zwischen 124 und 132° schmolzen, aber trotz vieler Versuche nicht in Präparate von constantem Schmelzpunkt zu zerlegen waren. Wir suchten nun die bei der Verseifung primär entstehenden dreibasischen Säuren zu isoliren und stellten uns zu diesem Behuf grössere Mengen des Esters dar.

A) Aus 137 g Isobutenyltricarbonsäureester (Sdp. 275—278° C.), 11.5 g Natrium und 63.5 g Benzylchlorid, welche bei mässiger Wärme zusammengebracht worden waren, wurden erhalten nach dreimaliger Rectification bei 18 mm

| | | |
|------------------|-------------------|--------------------|
| — 90° : 11 g | 115 — 165° : 51 g | 185 — 200° : 10 g |
| 90 — 115° : 15 g | 165 — 185° : 25 g | 200 — 230° : 20 g. |

Die Rectification der bis 115° übergegangenen Antheile an der Luft ergab keine niedriger siedenden Antheile. Das Thermometer stieg rasch auf 180° und bis 190° ging die Hauptmenge über.

Da wir glaubten nach Methacrylsäure- oder Aethoxyisobuttersäureester suchen zu müssen, so suchten wir bei einer neuen Darstellung die niedriger siedenden Antheile durch Verwendung eines Wasserkühlers und Destilliren an der Luft sorgfältig zu gewinnen, erhielten aber auch hier nichts unterhalb 175°.

Um zu erfahren, ob die Anwesenheit von Alkohol bei der Reaction eine Rolle spielt, destillirten wir von der Lösung von 2.3 g Natrium in 55 ccm Alkohol die Hälfte des letzteren ab, gaben dann 27.4 g Isobutenyltricarbonsäureester zur heissen Natriumäthylatlösung und gleich darauf 12.5 g Benzylchlorid. Nach dreieinhalbstündigem Kochen war neutrale Reaction eingetreten.

Die Ausbeute an oberhalb 200° siedenden Oelen ist auf 23 g Natrium umgerechnet die folgende:

| | | | |
|----|----------|-----------|-------|
| A: | 18 mm; | 200—230°: | 40 g |
| B: | 22 mm; | 200—222°: | 90 g |
| C: | 11.5 mm; | 205—222°: | 103 g |
| D: | 23 mm; | 200—235°: | 107 g |
| E: | 23 mm; | 200—210°: | 140 g |
| F: | 28.5 mm; | 200—240°: | 415 g |

Letztere Ausbeute war erzielt worden, als alle Ingredienzien in concentrirter alkoholischer Lösung möglichst heiss zusammengebracht wurden ¹⁾.

Verseifung.

20.5 g Ester, Sdp. 225—235° D wurden durch 7stündiges Kochen mit 14 g Kaliumhydrat und 100 ccm Alkohol verseift.

Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die nothwendige Menge concentrirter Salzsäure zur wässerigen Lösung in drei Partien zugesetzt und jedesmal die ausgeschiedene Säure durch wiederholte Ausschüttelung mit Aether isolirt. Die erste Partie gab nach dem Abdestilliren des Aethers einen theilweise festen Rückstand I; die zweite Oele II, die dritte wenig Oel mit reichlichen Krystallen, III. Diese lösten sich leicht in Wasser, schwer in Ligroin und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden Antheile erhalten, welche einen constanten Schmelzpunkt bei 178° C. zeigten. Bei dieser Temperatur trat gleichzeitig stürmische Kohlensäureentwicklung auf. Diese in farblosen Blättchen krystallisirende Säure ist nach ihrem Spaltungsproduct als

V. Benzylmethylcarboxyglutarsäure zu bezeichnen. Die Analyse wurde schon mitgetheilt ²⁾.

Als diese Säure im Oelbad längere Zeit auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt wurde, verblieb ein Rückstand, welcher sich in Wasser schwer löste. Aus der heissen Lösung schied sich ein in Nadeln krystallisirender Körper ab, welcher zwischen 123 und 130° schmolz. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wurden farblose glänzende Blättchen als erste Ausscheidung gewonnen, welche einen constanten Schmelzpunkt zwischen 128 und 130° C. besaßen.

Die Analyse und die Bestimmung des Leitvermögens erwiesen diese Säure als

VI. Benzylmethylglutarsäure:

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 66.1 | 66.3 pCt. |
| H | 6.8 | 6.9 » |

¹⁾ Die Originalzahlen vergl. diese Berichte XXIII, 655.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 656.

In den Mutterlaugen scheint noch eine zweite Säure vorhanden zu sein, welche wir aber bis jetzt noch nicht isolirt haben. Die oben genannte II. Partie wurde in Alkohol gelöst, worin sie sehr leicht löslich war. Beim Verdunsten erschienen zuerst Krystalle vom Schmelzpunkt 85—87°, welche durch ihre Leichtlöslichkeit in Ligroin, Aether, Alkohol, ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihre Fähigkeit ohne Zersetzung zu destilliren und durch die Analyse als

IV. Dibenzylessigsäure

erkannt wurden.

| | Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|-----------|
| C | 80.0 | 79.1 pCt. |
| H | 6.7 | 6.7 « |

Die sub A beschriebenen Ester wurden, wie oben angegeben, verseift.

Aus der Fraction 200—230° wurden im III. Aetherauszug 8 g fester Säure gewonnen. Letztere lieferten beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die zwischen 147—149° unter Kohlensäureentwicklung schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform beibehielten.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche beweisen, dass in dieser Substanz ein Benzylradical nicht enthalten sein konnte. Die Zusammensetzung der Säure und ihre Eigenschaften kommen denen der

I. Isobutenyltricarbonsäure

so nahe, dass wir sie als mit dieser identisch betrachten.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------------|
| C | 44.2 | 45.2 45.2 pCt. |
| H | 5.3 | 5.4 5.5 « |

Den Schmelzpunkt dieser Säure giebt Barnstein¹⁾ auf 120° an. Vielleicht schmolz unsere Säure deswegen höher, weil ihr noch eine kleine Menge einer benzylsubstituirtten Säure beigemischt war, woraus sich auch der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt erklären würde. Nach der Abspaltung der Kohlensäure wurde die bekannte

II. asymm. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°

erhalten, welche mit den auf anderen Wegen dargestellten Präparaten die vollständigste Uebereinstimmung zeigte.

Die soeben erwähnte Beimengung einer benzylirten Säure hat sich in sofern bestätigt, als aus den schwerer löslichen Antheilen durch häufiges Umkrystallisiren eine weitere Säure vom Schmelzpunkt 165° gewonnen wurde, die beim Erhitzen ebenfalls Kohlensäure abgab und

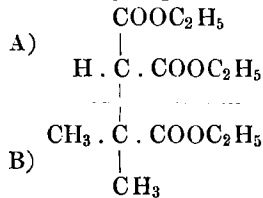
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 129.

bei einem näheren Studium ihrer Eigenschaften und namentlich durch ihre Ueberführung in Dibenzyleessigsäure als

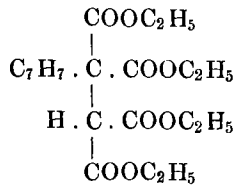
III. Dibenzylmalonsäure

erkannt werden konnte. Als die Substanz mit der von dem Einen¹⁾ von uns beschriebenen Dibenzylmalonsäure verglichen wurde, zeigte sich vollständige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt der reinen Präparate liegt bei raschem Erhitzen nicht, wie dort angegeben, bei 163°, sondern, wie auch schon von anderer Seite²⁾ mitgetheilt wurde, bei 171°.

Die Aufarbeitung der übrigen Extractionen und der niedriger siedenden Fractionen (165 — 200°) führte zu denselben Säuren. In letzteren ist namentlich die Dibenzyleessigsäure und asymm. Dimethylbernsteinsäure in reichlicher Menge vorhanden, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass nicht die Verseifung, sondern der Bildungsprocess der Ester selbst der Vorgang ist, bei welchem die relativ grosse Zahl von Reactionsproducten entstehen. Was nun die Deutung dieses Processes im Sinne der »dynamischen Hypothese« anbelangt, so muss gleich hier betont werden, dass wir vorläufig noch nicht im Stande sind, über das Schicksal des die beiden Methylgruppen enthaltenden Restes Rechenschaft zu geben. Es wird dies erst möglich sein, wenn auf die gasförmigen und niedriger siedenden Antheile bei Bereitung grösserer Mengen Rücksicht genommen wird. Zweifellos wird bei der Reaction der als Ausgangsmaterial verwendete Isobutenyltricarbonsäureester, welcher so gereinigt war, dass derselbe unmöglich mehr Malonsäureester enthalten konnte, gesprengt:



Der Rest A gibt dann mit Benzylchlorid: Dibenzylmalonsäureester, als deren Verseifungsproducte bekanntlich Dibenzylmalonsäure III und Dibenzyleessigsäure IV auftreten. Tritt nur ein Benzyl ein und lagert sich ein zweiter Rest A an, so entsteht Benzylacetyltetracarbonsäureester:



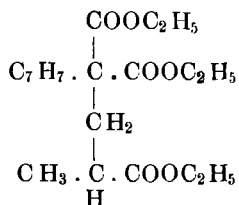
¹⁾ C. A. Bischoff und Siebert, *Ann. Chem. Pharm.* **239**, 101.

²⁾ Vgl. J. C. A. Simon Thomas, *Recueil des trav. chim. des Pays Bas* VI, 89.

Aus letzterem haben früher schon Baeyer und Perkin die Benzylbernsteinsäure VII dargestellt.

Da viel Benzylchlorid unzersetzt bleibt, ist die Regeneration von Isobutenyltricarbonsäureester aus seiner Natriumverbindung nicht schwer zu verstehen. Letztere liefert dann die Isobutenyltricarbonsäure I und asymm. Dimethylbernsteinsäure II.

Um die Bildung der Benzylmethylglutarsäure VI und der dreibasischen Säure resp. ihres Esters:



zu verstehen, muss angenommen werden, dass der Process, welchen der Eine von uns kürzlich¹⁾ für die Bildung der Dimethylglutarsäure aufstellte, nicht nur bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester, sondern auch bei dem Versuch, Alkyle oder Benzyle in den Isobutenyltricarbonsäureester einzuführen, statt hat, wodurch die dynamische Wirkung der »stossenden« Gruppen ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

305. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber das Leitvermögen der substituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Unsere Versuche, durch die Bestimmung der Leitfähigkeit der substituirten Bernsteinsäuren Aufschlüsse über die Constitution dieser Säuren zu erhalten, haben wir fortgesetzt und hierbei auch einzelne Säuren der Glutarsäurereihe berücksichtigt. Dadurch wird die Reihe weiter vervollständigt. Hr. Zelinsky in Odessa hatte die Freundlichkeit uns einige seiner auf anderen Wegen gewonnenen substituirten Bernsteinsäuren und Glutarsäuren zu senden, welche mit den von uns dargestellten in Bezug auf die Leitfähigkeit übereinstimmten. Eine

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.