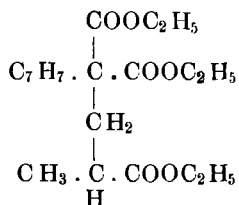


Aus letzterem haben früher schon Baeyer und Perkin die Benzylbernsteinsäure VII dargestellt.

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.

weitere Bestätigung der von uns ermittelten Werthe hat sich ergeben durch die soeben publicirten Bestimmungen von H. G. Bethmann ¹⁾.

Wir geben zunächst unser Beobachtungsmaterial und bemerken über die Herkunft der Säuren Folgendes:

- Tab. I.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} \cdot \text{COOH}$$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 Darstellung: diese Berichte XXIII, 637.
 as. Dimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 140°.
- Tab. II.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} \cdot \text{COOH}$$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \cdot \text{CCOOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 Darstellung: loc. cit. S. 649.
 sogenannte Trimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 105°.
- Tab. III.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HCCOOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 sym. Dimethylglutarsäure, Schmelzpunkt 99—101°. Dargestellt aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid: diese Berichte XXIII, 1464.
- Tab. IV.
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 sogenannte *H*-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 105°. Darstellung: loc. cit. S. 652.
- Tab. V. — sogenannte *N*-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 62°. Darstellung: ibid.
- Tab. VI.
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 sym. Mesoäthylmethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 88°. Darstellung: loc. cit. S. 647.
- Tab. VII.
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
 sogenannte *H*-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 101—102°, vgl. die in diesem Heft erscheinende Abhandlung von C. A. Bischoff und A. Tigerstedt.

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie V, 385.

Tab. VIII.	—	sogenannte <i>N</i> -Propyldimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 51—53°, vgl. <i>ibid.</i>
Tab. IX.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Benzylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 161°, <i>loc. cit.</i> S. 653.
Tab. X.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sym. Mesobenzylmethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 137—138°, vgl. die in diesem Heft erscheinende Abhandlung von C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg.
Tab. XI.	—	sym. Parabenzylmethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 159—160°, <i>ibid.</i>
Tab. XII.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sogenannte Benzylidimethylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 128—130°, <i>ibid.</i>
Tab. XIII.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	sym. Mesobenzyläthylbernsteinsäure, Schmelzpunkt 123.5°, <i>loc. cit.</i> S. 655.

Es bedeuten, wie früher: v die Verdünnung in Litern, μ die moleculare Leitfähigkeit in Quecksilbereinheiten bei 25° C., 100 m die procent. Dissociationscoëfficienten und k die Dissociationsconstante, welche nach der Formel $k = \frac{m_2}{(1-m)v}$ berechnet worden ist; K endlich ist der wahrscheinlichste Werth von 100 k .

Tab. I. as. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 140°.

v	μ	100 m	100 k
32	17.33	4.91	0.00792
64	24.36	6.90	0.00799
128	33.93	9.61	0.00799
256	46.62	13.21	0.00785
512	63.54	18.00	0.00772
1024	85.36	—	—

$$\begin{aligned} \mu_\infty &= 353 \\ K &= 0.0080. \end{aligned}$$

Tab. II. Trimethylbernsteinsäure, Schmp. 105°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.31	4.08	0.0054
64	19.94	5.68	0.0054
128	27.86	7.94	0.0054
256	38.20	10.9	0.0052
512	52.19	14.87	0.0051

$$\mu_{\infty} = 351$$

$$K = 0.0054.$$

Tab. III. sym. Dimethylglutarsäure, Schmp. 99—101°.

μ	100 m	100 k
14.37	4.09	0.0055
20.03	5.71	0.0054
28.03	7.99	0.0054
38.53	10.98	0.0053
52.30	14.90	0.0052

$$\mu_{\infty} = 351$$

$$K = 0.0054.$$

Tab. IV. H-Aethyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 105°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.86	4.23	0.0059
64	20.99	5.98	0.0059
128	28.85	8.22	0.0058
256	39.67	11.30	0.0056
512	54.03	15.4	0.0055

$$\mu_{\infty} = 351$$

$$K = 0.0059.$$

Tab. V. N-Aethylmethylbernsteinsäure, Schmp. 62°.

μ	100 m	100 k
14.66	4.18	0.0057
20.50	5.84	0.0057
28.46	8.11	0.0056
39.13	11.15	0.0055
53.51	15.25	0.0054

$$\mu_{\infty} = 351$$

$$K = 0.0057.$$

Tab. VI. s. Mesoäthylmethylbernsteinsäure, Schmp. 88°.

v	μ	100 m	100 k
32	27.09	7.70	0.0201
64	37.77	10.73	0.0202
128	52.04	14.78	0.0200
256	71.17	20.22	0.0200
512	95.26	27.06	0.0196

$$\mu_{\infty} = 352$$

$$K = 0.0201.$$

Tab. VII. H-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 101—102°.

v	μ	100 m	100 k
32	14.82	4.23	0.0059
64	20.89	5.97	0.0059
128	28.57	8.16	0.0057
256	39.49	11.28	0.0056
512	53.80	15.37	0.0055

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0059.$$

Tab. VIII. N-Propyldimethylbernsteinsäure, Schmp. 51—53°.

μ	100 m	100 k
—	—	—
19.98	5.71	0.0054
27.76	7.93	0.0053
38.17	10.91	0.0052
52.21	14.92	0.0051

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0054.$$

Tab. IX. Benzylbernsteinsäure, Schmp. 161°.

ν	μ	100 m	100 k
32	—	—	—
64	25.62	7.30	0.00898
128	35.91	10.23	0.00910
256	49.57	14.12	0.00907
512	67.50	19.23	0.00894

$$\mu_{\infty} = 351$$

$$K = 0.00905.$$

 Tab. X. *m*-Benzylmethylbernsteinsäure, Schmp. 137—138°.
 Tab. XI. *p*-Benzylmethylbernsteinsäure, Schmp. 159—160°.

ν	μ	100 m	100 k	μ	100 m	100 k
32	29.65	8.47	0.0245	27.76	7.93	0.0214
64	41.35	11.81	0.0247	38.93	11.12	0.0218
128	57.16	16.33	0.0249	53.94	15.41	0.0219
256	77.46	22.13	0.0246	73.66	21.00	0.0219
512	103.4	29.54	0.0242	99.09	28.31	0.0218

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0247.$$

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0219.$$

 Tab. XII. Benzyltrimethylbernsteinsäure, Schmp. 128—130°.
 Tab. XIII. *s*. Mesobenzyläthylbernsteinsäure, Schmp. 122°.

ν	μ	100 m	100 k	μ	100 m	100 k
32	14.53	4.15	0.0056	38.00	10.86	0.0413
64	20.80	5.94	0.0059	52.58	15.02	0.0415
128	29.11	8.32	0.0059	71.67	20.48	0.0412
256	40.63	11.61	0.0059	96.59	27.60	0.0411
512	55.71	15.92	0.0059	126.9	36.26	0.0403

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0059.$$

$$\mu_{\infty} = 350$$

$$K = 0.0414.$$

Stellt man mit Hinzuziehung der früher¹⁾ von uns gegebenen Uebersicht diese auf dieselbe Methode erhaltenen Bernsteinsäuren nach dem Leitungsvermögen zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

	Schmp.	K
1. Trimethylbernsteinsäure	105°	0.0054
	(0.00505—0.00543 Bader) ²⁾	
2. N-Propyldimethylbernsteinsäure . .	51—53°	0.0054
3. N-Aethyldimethylbernsteinsäure . .	62°	0.0057
4. H-Aethyldimethylbernsteinsäure . .	105°	0.0059

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1821

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1613.

5. H-Propyldimethylbernsteinsäure	101—102°	0.0059
6. Benzyl dimethylbernsteinsäure	128—130°	9.0059
7. Bernsteinsäure	180°	0.00665
	(Ostwald)	
8. as. Dimethylbernsteinsäure	140°	0.0080
	(0.0082 Bethmann)	
9. Aethylbernsteinsäure	98°	0.0083
	(0.0086 Bethmann)	
10. Methylbernsteinsäure	112°	0.0086
	(Ostwald)	
11. Benzylbernsteinsäure	151°	0.00905
12. Antidimethylbernsteinsäure	120°	0.0122
13. Paradimethylbernsteinsäure	194°	0.0190
	(0.0204 Bethmann) ¹⁾	
14. Mesoäthylmethylbernsteinsäure	88°	0.0201
	(0.0198 Bethmann) ²⁾	
15. Paraäthylmethylbernsteinsäure	168.5°	0.0206
	(0.0210 Bethmann)	
16. Parabenzylmethylbernsteinsäure	159—160°	0.0219
17. Paradiäthylbernsteinsäure	192°	0.0245
18. Mesobenzylmethylbernsteinsäure	137—138°	0.0247
19. Parabenzyläthylbernsteinsäure	154°	0.0262
20. Tetramethylbernsteinsäure	190—192°	0.0314
	(Bethmann)	
21. Antidiäthylbernsteinsäure	128°	0.0343
22. Mesobenzyläthylbernsteinsäure	123°	0.0414

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass alle trisubstituirten Bernsteinsäuren schlechter als die Muttersubstanz leiten und bei ihnen die Unterschiede am geringsten sind. Auf die Bernsteinsäure folgt unmittelbar die as. Dimethylbernsteinsäure, welche mit den trisubstituirten das gemeinschaftlich hat, dass ein Kohlenstoffatom quarternär ist. Dann reihen sich sämmtliche Monosubstitutionsproducte unmittelbar aneinander an. Zwischen die symmetrisch-disubstituirten tritt No. 20, die Tetramethylbernsteinsäure. Die Unterschiede in Bezug auf die geometrisch Isomeren sind die folgenden:

Dimethyl-	: Anti	< Para	: 0.0068
Diäthyl-	: Anti	> Para	: 0.0098
Aethylmethyl-	: Meso	< Para	: 0.0005 (0.0012 Bethmann).

¹⁾ Da kein Schmelzpunkt angegeben ist, wissen wir nicht, wie rein das Präparat war.

²⁾ Zelinsky's Präparat Schmp. 84°. Dasselbe dürfte reiner sein als das unsrige, da der von uns etwas höher gefundene Schmelzpunkt darauf hindeutet, dass noch eine Spur Parasäure beigemischt ist.

Benzylmethyl- : Meso < Para : 0.0028

Benzyläthyl- : Meso > Para : 0.0152

Dioxy-¹⁾ : Anti < Para : 0.037

Bei Diäthyl- und Benzyläthylbernsteinsäure leitet demnach die schwerlösliche hochschmelzende schlechter, bei den anderen die niedriger schmelzende, leichter lösliche.

An anderer Stelle hat der Eine von uns (C. A. Bischoff) schon darauf hingewiesen, dass die beschriebenen trisubstituirten Bernsteinsäuren möglicherweise disubstituirte Glutarsäuren seien. Dem Leitvermögen nach ordnen sich dieselben folgendermaassen in die Glutarsäurereihe ein:

	Schmp.	K
1. Trimethylglutarsäure (V. Meyer u. K. Auwers)	97°	0.00352
	(Bethmann).	
2. Glutarsäure	97.5°	0.00475
	(Ostwald).	
3. α -sym.-Dimethylglutarsäure (Zelinsky) .	126—127°	0.0053
	(Bethmann).	
β -sym.-Dimethylglutarsäure (Zelinsky) .	102—103°	0.0055
	(Bethmann).	
Dimethylglutarsäure (Bischoff)	99—101°	0.0054
	(Tab. III).	
Trimethylbernsteinsäure (Bischoff) . . .	105°	0.0054
	(Tab. II).	
4. α -Methylglutarsäure (Stohmann?) . . .	76°	0.0054
	(Bethmann).	
5. N-Propyldimethylbernsteinsäure = Mesopropylmethylglutarsäure (?)	51—53°	0.0054
	(Tab. VIII).	
6. α -sym.-Diäthylglutarsäure (Zelinsky) . .	113—114°	0.0055
	(Bethmann).	
7. N-Aethyldimethylbernsteinsäure = Mesoäthylmethylglutarsäure (?)	62°	0.0057
	(Tab. V).	
8. H-Aethyldimethylbernsteinsäure = Paraäthylmethylglutarsäure (?)	105°	0.0059
	(Tab. IV).	
9. H-Propyldimethylbernsteinsäure = Parapropylmethylglutarsäure (?)	101—102°	0.0059
	(Tab. VII).	
10. Benzoyldimethylbernsteinsäure = Benzylmethylglutarsäure (?)	128—130°	0.0059
	(Tab. XII).	

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1821.

In dieser Reihe sind die Veränderungen, welche K erleidet, durch den Eintritt der verschiedensten Gruppen so gering, dass Schlüsse auf die Constitution der Säuren kaum gerechtfertigt erscheinen. Aus No. 3 geht übrigens hervor, was wir auch früher schon fanden, dass die Bestimmung des Schmelzpunktes ein schärferes Kriterium für die Reinheit der isomeren Substanzen darstellt als die des Leitvermögens. Auffallend ist, dass die von V. Meyer und K. Auwers schliesslich als Trimethylglutarsäure bezeichnete Substanz soweit aus der Reihe herausfällt, dass dieselbe nach dem Werth K zwischen Adipinsäure und Dimethyladipinsäure zu stehen kommt.

Adipinsäure	0.00371
Trimethylglutarsäure .	0.00352
Dimethyladipinsäure .	0.00348

Die Herren V. Meyer und K. Auwers haben bekanntlich ihre früher geäusserte Ansicht, die Säure sei eine Dimethyladipinsäure, später wegen des Verhaltens der Substanz zu Brom dahin geändert, dass sie dieselbe für eine Glutarsäure erklären.

Wie die Verhältnisse jetzt liegen, müssen wir die Auffassung der trisubstituirten Bernsteinsäuren als disubstituirte Glutarsäuren bei den weiteren Studien im Auge behalten. Jedenfalls hat die Bestimmung des Leitvermögens zu Gunsten der kürzlich¹⁾ gegebenen Erklärung entschieden, dass die aus substituirten Malonsäureestern durch Combination mit Bromisobuttersäureester erhaltenen Säuren einer Reihe angehören und geometrisch (dynamisch) isomer sind.

Die Verwendung des mitgetheilten Zahlenmaterials zu Speculationen über die räumliche Configuration der geometrisch isomeren Säuren behalten wir uns vor und werden dieselbe bringen, sobald unsere Versuche, die Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in optisch active Derivate zu zerlegen, abgeschlossen sind. Die Ausführung dieser Versuche ergab bis jetzt negative Resultate. Nur in Bezug auf die Morphinsalze zeigen die beiden Diäthylbernsteinsäuren so beträchtliche Unterschiede, dass mit Hülfe derselben die Zerlegung, wenn sie überhaupt erreichbar ist, gelingen muss. Wir haben zwar schon Antheile isolirt, welche die Polarisationsene ablenken, aber eine Mittheilung hierüber zu machen, müssen wir uns so lange versagen, bis die Darstellung grösserer Mengen jeden Zweifel an der Reinheit der Spaltungssäuren ausschliesst.

In Bezug auf die Speculationen des Hrn. Bethmann können wir zunächst mit Freude constatiren, dass derselbe auf dem von ihm eingeschlagenen Weg zu dem Satz gekommen ist²⁾:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 630.

²⁾ p. 410.

»In der Bernsteinsäure findet durch Eintritt von Methyl etc. Annäherung der Carboxyle aneinander statt.«

Man vergleiche hierzu die von dem Einen von uns (C. A. Bischoff)¹⁾ mitgetheilten Ueberlegungen über die Anhydridbildung besagter Säuren.

Dagegen wird sich später Gelegenheit geben, die Behauptung Bethmann's, dass die Frage: »ob in der Bernsteinsäure beide Tetraëder gegeneinander frei drehbar seien, unbedingt verneint werden müsse«, einer Kritik zu unterziehen. Es fehlt leider noch immer eine befriedigende Erklärung für die Umlagerung der geometrisch isomeren gesättigten Säuren. Die von dem Einen von uns früher schon als wenig wahrscheinlich bezeichnete Hypothese²⁾ muss jedenfalls ganz fallen gelassen werden, da die l. c. S. 2108 angekündigten Versuche gegen dieselbe entschieden haben. Andere Speculationen sollen zunächst durch das Experiment geprüft werden.

306. P. Walden und A. Kernbaum: Ueber die Isomerieverhältnisse in der Stilbengruppe.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die beiden Paradinitrostilbene.

Nachdem durch Hrn. Prof. Dr. Bischoff³⁾ für das *o*-Dinitrostilben der Beweis erbracht war, dass es analog der Fumar- und Maleinsäure in zwei Isomeren existirt, haben wir auf seine Veranlassung hin auch das *p*-Dinitrostilben in dieser Richtung einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das *p*-Dinitrostilben wurde durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *p*-Nitrobenzylchlorid dargestellt, wie dies schon Strakosch⁴⁾ und Elbs⁵⁾ gethan. Da nach der Wislicenus'schen Anschauung die Wärmestösse die Entstehung der einen der möglichen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 622.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2107.

³⁾ Diese Berichte XXI, 2071.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 328.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 34, 343—347.