

**562. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Aethyldimethylbernsteinsäure.**

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unsere seitherigen Versuche zur Darstellung der Aethyldimethylbernsteinsäure hatten ergeben, dass bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester auf Natriumäthylmalonsäureester in alkoholischer Lösung nicht der erwartete Aethylisobutenyltricarbonsäureester entstand. Aus den Verseifungsproducten des Esters hatten sich zwei Säuren isoliren lassen, von denen die eine bei 105<sup>o</sup>, die andere bei 62<sup>o</sup> schmolz, welche ineinander übergeführt werden konnten und nach dem Leitungsvermögen der Glutarsäurereihe angehörten. Wir hofften nun durch Ausschluss des Alkohols und Anwendung einer höheren Temperatur im verschlossenen Gefässe zu dem gewünschten Ester zu gelangen und haben in der That nunmehr eine Säure erhalten, welche von den früher beschriebenen verschieden ist und als echte Aethyldimethylbernsteinsäure angesehen werden muss.

264 g Aethylmalonsäureester wurden mit 200 ccm Benzol verdünnt und mit 32.5 g Natrium versetzt. Als die anfangs sehr lebhafte Einwirkung träge zu werden begann, wurde das Benzol abdestillirt und durch Xylol ersetzt, sodann die Auflösung des Natriums durch anhaltendes Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Die heisse Xylollösung des Natriumäthylmalonsäureesters wurde sodann im Autoclaven mit 280 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester versetzt und 21 Stunden im Paraffinbad auf 180—190<sup>o</sup> erhitzt. Das Manometer zeigte während dieser Zeit constant den Druck von 3 Atmosphären an. Nach dem Erkalten der Masse reagirte eine Probe mit wässrig-alkoholischer Phenolphthaleïnlösung neutral. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser geschieden und unter Zuhülfenahme von Aether getrennt. Die wässrige Lösung wurde einigemal mit Aether ausgeschüttelt, dann filtrirt und in zwei aliquoten Theilen das Brom nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Aus den Bestimmungen geht hervor, dass die gesammte Brommenge an Natrium gebunden war.

Berechnet aus 280 g Bromester: 115 g,

Gefunden: a) 115 g, b) 115 g.

Die Aetherxylollösung wurde der zweimaligen Destillation unterworfen, wobei sich folgende Ausbeute ergab.

Barom. = 770.0 mm Thermometer bis 90<sup>o</sup> im Dampf.

220—240 <sup>o</sup>	: 53.4 g
240—260 <sup>o</sup>	: 38.0 »
260—280 <sup>o</sup>	: 53.3 »
280—300 <sup>o</sup>	: 86.3 »
300—310 <sup>o</sup>	: 25.0 »
Summa . .	256.0 g

Diese 256 g Ester wurden mit 185 g Kaliumhydrat, 200 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol 14 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit war die Verseifung noch nicht beendigt. Es wurde daher der Alkohol abdestillirt, der unverseifte Ester mit Aether ausgeschüttelt und letzterer nach dem Verdunsten des Aethers rectificirt. Hierbei resultirten 52 g zwischen 220 und 270° siedender Oele, welche aufs Neue verseift wurden, indem wir dieselben mit 40 g Kaliumhydrat und 100 ccm Alkohol kochten. Diese Verseifung war nach 6 Stunden beendigt. Die Vermuthung, dass ursprünglich ein Gemisch zweier verschieden leicht verseifbarer Ester vorgelegen habe, wurde durch die weitere Aufarbeitung der Salze, welche bei beiden Portionen getrennt aber in derselben Weise vorgenommen wurde, bestätigt. Die Kalisalzlösungen wurden zunächst in einer Schale zum Trocknen verdampft und dann mit der auf das Kaliumhydrat berechneten Menge concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.2 homogen angerieben, hierauf mit Aether bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden nach dem Abdestilliren des Aethers rectificirt und ergaben folgende Ausbeute an destillirten Säuren resp. deren Anhydriden:

A) aus dem leicht verseifbaren Ester	B) aus dem schwer verseifbaren Ester
Barom. = 770.0 mm	Barom. = 767.0 mm
Thermometer bis 90° im Dampf	Thermometer bis 30° im Dampf
200—210° : 3.5 g . . .	0.8 g
210—220° : 2.2 » . . .	1.1 »
220—230° : 3.0 » . . .	2.9 »
230—240° : 3.2 » . . .	13.1 »
240—250° : 3.8 » . . .	2.5 »
250—260° : 5.4 » . . .	1.0 »
260—270° : 4.8 » . . .	0.6 » (bis 265°)
270—280° : 2.3 » . . .	—
280—290° : 4.2 » . . .	—
290—320° : 2.1 » . . .	—

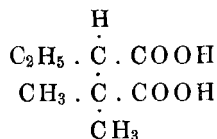
} hiervon 8.4 g zwischen  
235 und 240°

Hieraus ist zu ersehen, dass der leichter verseifbare Ester höher siedende Säuren resp. Anhydride liefert als der schwer verseifbare. Da man jedoch nicht hoffen konnte durch diese rohe Trennung einen wesentlichen Vortheil erzielt zu haben, wurden die Fractionen von gleichen Siedepunktsintervallen mit einander vereinigt und durch anhaltendes Erhitzen mit der 5fachen Menge Wasser am Steigerrohr in die Säuren verwandelt.

Die Hauptfraction 230—240° lieferte zolllange farblose Prismen, welche abgesogen, zwischen Papier gepresst, mit wenig Benzol in der Kälte angerieben, wiederum abgesogen und schliesslich aus heissem

Benzol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war bald constant geworden und auffallenderweise bei 139° (uncorr.) gefunden. Dieses ist der Schmelzpunkt der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, mit welcher die neue Säure überhaupt eine ungemein grosse Aehnlichkeit besitzt. Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Leitvermögens, letztere von Hrn. P. Walden mit dankenswerther Bereitwilligkeit ausgeführt, lassen jedoch keinen Zweifel, dass nicht Dimethylbernsteinsäure, sondern in der That

Aethyldimethylbernsteinsäure



vorliegt.

	Berechnet		Gefunden <sup>1)</sup>	
	für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	I.	II.
C	49.2	55.2	54.7	55.4 pCt.
H	6.8	8.0	7.9	8.0 »

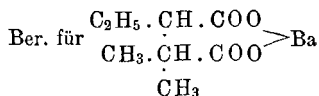
Die Leitfähigkeit der Säure zeigt den höchsten Werth, welchen wir seither in der Bernsteinsäuregruppe gefunden haben, so dass dieselbe mit

$$K = 0.0582 \text{ für } \mu_\infty = 351$$

in der früher <sup>2)</sup> gegebenen Zusammenstellung nach No. 22 (Mesobenzyläthylbernsteinsäure) einzureihen ist.

Die Titration der Säure mit Barytwasser bestätigte, dass dieselbe zweibasisch ist.

0.1740 g Säure, unter Anwendung von Phenolphthaleïn titrirt, verbrauchten



$$\text{Ccm } \frac{n}{10} \text{ Ba(OH)}_2 \quad 19.9 \quad 20.0 \text{ pCt.}$$

Aus der Lösung des hierbei gewonnenen neutralen Baryumsalzes fällt Silbernitrat ein weisses krystallinisches Silbersalz, welches in Wasser nicht ganz unlöslich ist und nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei war.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	Gefunden
Ag    55.7	55.8 pCt.

<sup>1)</sup> Die Substanz muss im Sauerstoffstrom verbrannt werden, da sonst zu niedrige Zahlen gefunden werden.

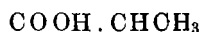
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1955.

Was nun die Eigenschaften der neuen Säure anlangt, so stellt dieselbe aus Wasser krystallisirt zolllange zu Gruppen concentrisch vereinigte schmale Prismen dar, welche in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Benzol schwerer -- und in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Xylol fast unlöslich sind.

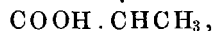
Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Säure glatt bei 139°, giebt beim weiteren Erhitzen Wasser ab und bleibt, wenn das Wasser abgespalten ist, beim Erkalten ölig (Anhydrid).

Bemerkenswerth erscheint uns schliesslich die Zusammenstellung der neuen Säure mit einigen Isomeren, welche nahezu den gleichen Schmelzpunkt haben, aber durch ihr Leitvermögen sich scharf voneinander unterscheiden:

1. Korksäure,  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ , Schmp. 140°,  $K = 0.0026$ .

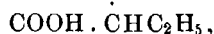
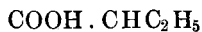


2. *p*-Dimethyladipinsäure<sup>1)</sup>,



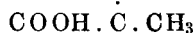
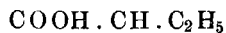
Schmp. 140°,  $K = 0.0035$ .

3. sog. dritte Diäthylbernsteinsäure (?)



Schmp.<sup>2)</sup> 137.5°,  $K = 0.0386$ .

4. Aethyldimethylbernsteinsäure,



Schmp. 139°,  $K = 0.0582$ .

<sup>1)</sup> Zelinsky, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. XXII, 78.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2109.