

181. C. A. Bischoff: Ueber Trimethylbernsteinsäure.

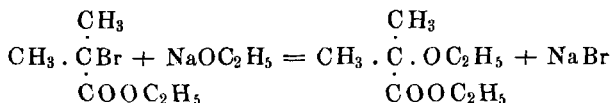
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

 α -Bromisobuttersäureester.

Der als Ausgangsmaterial zur Synthese trisubstituierter Bernstein-säuren verwendete α -Bromisobuttersäureester hatte sich, wie früher mitgetheilt wurde, und wie auch aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, stets so verhalten, als ob derselbe β -Bromisobuttersäureester enthielte. Es war daher meine Aufmerksamkeit in erster Linie darauf gerichtet, zu untersuchen, ob das Ausgangsmaterial ein einheitlicher Körper war. Gelang es dies zu beweisen, dann war der abnorme Verlauf der Einwirkung dieses Körpers auf Natriummalonsäureester und dessen Substitutionsproducte nach den herrschenden Theorien nicht erklärbar. Es ist mir nun gelungen in der That nachzuweisen, dass der α -Bromisobuttersäureester ein einheitlicher Körper ist, und zweitens, dass ein Wasserstoffatom in einer Methylgruppe eine besondere Beweglichkeit besitzt.

Für die Einwirkung des genannten bromirten Esters in alkoholischer Lösung kommt in erster Linie sein Verhalten zu Natriumäthylatlösung in Betracht. Der Verlauf der betreffenden Reaction ist aber ein sehr complicirter.

Nimmt man auf 50 g Ester 5.9 g Natrium in 77 cm Alkohol gelöst, was der folgenden Gleichung entspricht:

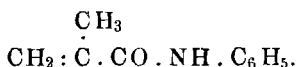


so reagirt die Masse nach einstündigem Kochen im Wasserbade neutral. Von dem berechneten Bromnatrium konnte jedoch bei verschiedenen Versuchen nur 63—66 pCt. aufgefunden werden, so dass also ein nicht unerheblicher Theil des Natriumäthylates verseifend gewirkt hatte. Natürlich war auch ein Theil des Broms an organische Reste gebunden geblieben. Sowohl die direct in der alkoholischen Lösung enthaltenen Oele, als die durch Ansäuern des Natriumsalzes und Ausschütteln mit Aether gewonnenen erwiesen sich als bromhaltig. Es konnte, da auch die Rectification kein einheitliches Product ergab, nicht an eine Isolirung der erwarteten Aethoxyisobuttersäure, Methacrylsäure oder ihrer Ester gedacht werden.

Die Verseifung des Bromisobuttersäureesters mit alkoholischer Kalihydratlösung ergab dagegen mit unzweifelhafter Sicherheit,

dass die von Hell und Waldbauer¹⁾ bei der in Rede stehenden Reaction gewonnene α -Aethoxyisobuttersäure (Sdp. 180°) von beträchtlichen Mengen Methacrylsäure und α -Oxyisobuttersäure begleitet ist. Den Nachweis der beiden letzteren Säuren konnte ich auf folgende Weise erbringen.

Nach beendigter Verseifung wurde der Alkohol verjagt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die organische Säure durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Bei der Rectification derselben, welche zehnmal wiederholt wurde, ergab sich ein deutlicher Siedepunkt bei 160° (Methacrylsäure), 180° (Aethoxyisobuttersäure), 212° (Oxyisobuttersäure). Die zwischen 210 und 215° aufgefangenen Antheile erstarrten bald zu grossen gut ausgebildeten Tafeln, welche sich als hygroscopisch erwiesen, nach dem Trocknen schon bei 50° sublimirten und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 81° aufwiesen. Oxyisobuttersäure soll nach Fittig²⁾ bei 80.5°—81.5° schmelzen. Da die bei 160—170° aufgefangenen Antheile, welche die Methacrylsäure enthalten mussten, die für letztere Säure charakteristische Polymerisationserscheinung nur in geringem Maasse zeigten, wurde bei einer Wiederholung des Versuches die von Fittig und seinen Schülern wiederholt benutzte Reinigung der Säure durch Destillation mit Wasserdampf vorgenommen. Das saure Destillat löste Calciumcarbonat in der Kälte und gab beim Eindampfen der Calciumsalzlösung schöne prismatische Krystalle, deren Aussehen mit der von Prehn gegebenen Beschreibung übereinstimmte. Die aus dem getrockneten Kalksalz freigemachte Säure wurde destillirt und nun zeigten die zwischen 155 und 165° übergegangenen Antheile den charakteristischen Uebergang der Methacrylsäure in die porzellanartige Modification auf das Allerdeutlichste. Ich habe ausserdem von der Methacrylsäure ein neues krystallinisches Derivat dargestellt: das Anilid:



Moleculare Mengen Säure und Anilin wurden so lange im Oelbade am Steigrohr auf 190° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Reiben in der Kälte erstarrte. Die Krystalle wurden mit verdünnter Essigsäure gewaschen und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich stark atlasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 120°.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO	Gefunden
C	74.5	75.2 pCt.
H	6.8	7.2 »

¹⁾ Diese Berichte X, 448.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 86.

War damit nachgewiesen, dass in der That in alkoholisch-alkalischer Lösung aus α -Bromisobuttersäure Methacrylsäure entsteht, so war es für die Reactionen mit Malonsäureester von Wichtigkeit, zu erfahren, in welchem quantitativen Betrage diese Säure sich bildet. Eine zuverlässige Methode zur quantitativen Trennung der drei erhaltenen Säuren liegt nicht vor, so dass die Destillation des Säuregemisches allein einen allerdings etwas unsicheren Schluss auf das Verhältniss der drei Säuren zulässt. Danach beträgt die Menge der Methacrylsäure ungefähr den dritten Theil der theoretisch berechneten Quantität.

Zelinsky und Bresedka ¹⁾ glauben, dass Methacrylsäure nur in sehr geringer Menge aus α -Bromisobuttersäure entstehe und verwerthen diese Behauptung gegen die von Auwers und Jackson gegebene Erklärung der Bildung von substituirten Carboxyglutarsäureestern. Sie berufen sich dabei auf die Angaben von Engelhorn ²⁾. Letzterer Forscher hat aber die erhaltene Menge Methacrylsäure auf 38 pCt. bei Verwendung von Baryt angegeben und nur bei Anwendung von Natriumcarbonat zu 10 pCt. Endlich hat Thomsen (l. c. p. 87) durch Kochen mit Wasser 18 pCt. Methacrylsäure erhalten. Wie ersichtlich, kommt es hier ganz auf die Wahl des Spaltungsmittels an und in dieser Beziehung steht der Baryt offenbar dem alkoholischen Kali am nächsten.

Ich kann indess die von den genannten Chemikern benutzte Methode, die entstandene Methacrylsäure quantitativ zu bestimmen, nicht als einwandfrei gelten lassen. Dieselben trennen die Methacrylsäure von der gleichzeitig in Hauptmenge entstandenen α -Oxyisobuttersäure durch Destillation mit Wasserdampf. Das hat zur Voraussetzung, dass hierbei die Oxybuttersäure sich nicht in nennenswerther Menge verflüchtigt. Im Lehrbuch von Beilstein wird die letztere Säure als mit Wasserdämpfen flüchtig beschrieben. Vermuthlich ist diese Angabe einer Mittheilung Städeler's ³⁾ entnommen. Jedenfalls ist dieselbe richtig. Als 5 g α -Oxyisobuttersäure (reines Kahlbaum'sches Präparat) mit Wasserdampf destillirt wurden, gingen in je 15 Minuten ungefähr 100 ccm Wasser über und diese enthielten, was durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser festgestellt wurde, in der

I. Viertelstunde	1.17 g
II. »	0.91 »
III. »	0.85 »
	2.93 g Säure.

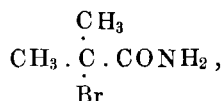
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 462.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 68—70.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 321.

Ich habe die Destillation nicht bis zum Aufhören der sauren Reaction fortgesetzt, da die gegebenen Zahlen schon zeigen, dass die α -Oxyisobuttersäure in der That in nennenswerther Menge flüchtig ist. Daraus erklärt es sich wohl auch, warum Thomsen's Calciumbestimmungen im methacrylsauren Salz etwas zu niedrig ausgefallen sind und warum C. Kolbe ¹⁾ nach Engelhorn's Verfahren keine gute Ausbeute an Methacrylsäure erzielen konnte.

Nachdem durch meine Versuche erwiesen war, dass aus dem α -Bromisobuttersäureester sich in der That unter den angegebenen Bedingungen Methacrylsäure bildet, blieb die Frage offen, ob die letztere nicht etwa aus beigemengtem β -Bromisobuttersäureester entsteht. Ich versuchte daher, den bromirten Ester durch einfache Reactionen in krystallinische Derivate überzuführen und erhielt durch concentrirte Ammoniaklösung in der Kälte ein prachtvoll krystallisirendes Amid:

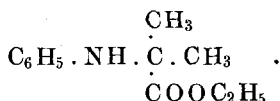


welches bei 147° schmolz und einen einheitlichen Eindruck machte. Die tafelförmigen Krystalle waren in Benzol schwer, in Chloroform, namentlich in der Hitze, leicht löslich und konnten aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden.

Da auch nach längerer Zeit die quantitative Ueberführung des Bromesters in das Amid nicht erfolgt war, so wurde derselbe mit Anilin behandelt.

Die Einwirkung des Anilins bei 0° führt zur Bildung schöner Nadeln, deren Menge aber nur eine sehr geringe ist und welche bis 250° ungeschmolzen bleiben. Bei mittlerer Temperatur dagegen wirkt das Anilin schon tiefer zersetzend auf den Bromester ein, indem es zur Bildung von Bromwasserstoffanilin kommt.

α -Anilidoisobuttersäureester,



2 Moleküle Anilin (30 g) und 1 Molekül Bromisobuttersäureester wurden zwei Stunden auf 150—160° erhitzt. Das entstandene Bromwasserstoffanilin wurde mittelst Wasser entfernt. Das in Wasser unlösliche dicke Oel wurde an der Luft rectificirt und ging bei 758 mm (Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf) bei 270—271° über. In der Kälte erstarrte dasselbe zu dicken Säulen, welche bei 30° schmolzen.

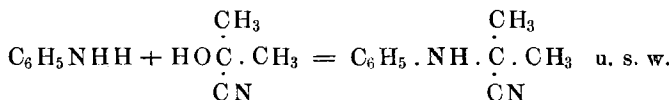
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 25, 371.

Ber. für C ₁₂ H ₁₇ N O ₂		Gefunden
C	69.6	69.1 pCt.
H	8.2	8.2 »

Dieser Ester gab beim Verseifen mit wässrigem Kali die

α -Anilidoisobuttersäure, Schmp. 185^o,

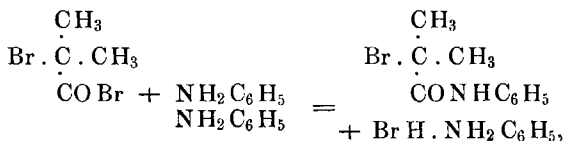
welche bereits von F. Tiemann¹⁾ dargestellt worden ist. Die Angaben Tiemann's über die Eigenschaften der Säure kann ich in allen Punkten bestätigen. Der Umstand, dass Tiemann vom Aceton ausgehend zu dieser Säure gelangte, lässt keinen Zweifel an ihrer Constitution zu:



Ein zweiter Ester oder eine zweite Säure wurde nicht aufgefunden.

Da die Einwirkung des Anilins auch in der Hitze nicht quantitativ verläuft, so war die Bildung nur einer und zwar der α -Verbindung noch kein endgültiger Beweis gegen das Vorhandensein des β -Bromisobuttersäureesters. Dieses letzte Glied in der Beweiskette wurde schliesslich auf folgendem Wege hergestellt:

Der Bromisobuttersäureäthylester wird bekanntlich durch Einwirkung von Alkohol auf das Brombuttersäurebromid gewonnen. Ich nahm daher dieses Bromid und Anilin:



um das in der Gleichung angeführte α -Bromisobuttersäureanilid darzustellen. Das α -Bromisobuttersäurebromid war durch Rectification im Vacuum aus dem Wasserbade gereinigt und ging bei 8 mm zwischen 60—60.6^o über.

Zur Ausführung des Versuches wurden 23 g Bromid mit 50 ccm Benzol, 18.6 g Anilin mit 20 ccm Benzol verdünnt und die erstere Flüssigkeit zur zweiten portionenweise hinzugegossen. Unter Erwärmung schieden sich farblose Krystalle ab, und der Geruch des Säurebromids verschwand fast vollständig. Durch Zusatz von Wasser wurde das Bromwasserstoffanilin in Lösung gebracht und die Benzol-schicht geschieden, filtrirt, um Spuren von Feuchtigkeit zurückzuhalten, und das Benzol aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieben farblose Krystalle, welche bei 82^o glatt schmolzen. Die Menge der getrockneten Krystalle betrug 22.3 g, während 24.2 g hätten

¹⁾ Diese Berichte XV, 2042.

entstehen sollen. Der Verlauf des Processes war also, soweit dies überhaupt erwartet werden kann, ein nahezu quantitativer. Das Anilid war nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein und schmolz bei 83° constant. Nebenproducte waren keine aufzufinden.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_{12}NOBr$	I.	II.	III.
N	5.8	5.8	5.7	— pCt.
Br	33.1	—	—	33.0 »

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in kaltem Benzol leicht löslich und krystallisirt in langgestreckten rechtwinkligen Prismen.

Weitere Mittheilungen über dieses Product und die analog darstellbaren Derivate der Brompropionsäure und Bromnormalbuttersäure sollen gelegentlich der Ueberführung dieser Substanzen in Piperazine gemacht werden.

Trimethylbernsteinsäure.

90 g Methylmalonsäureester wurden mit 120 ccm Xylol gemischt, mit 11.5 g metallischem Natrium in kleinen Stücken versetzt und am Rückflusskühler langsam erwärmt. Das Natrium ging fast vollständig in Lösung, indem sich reichlich Wasserstoff entwickelte. Dabei schied sich eine feste Natriumverbindung ab, welche in Xylol suspendirt mit 94 g Bromisobuttersäureester versetzt und im Autoclaven auf $180-200^{\circ}$ erhitzt wurde. Nach 5 Stunden war die Reaction neutral. Die Masse wurde mit warmem Wasser in einen Scheidetrichter gespült, die Bromnatriumlösung getrennt und das trübe Oel erst durch ein Faltenfilter, dann durch ein mit Benzol getränktes glattes Filter filtrirt. Das nun klare Oel wurde einer dreimaligen fractionirten Destillation bei 733 mm Barometerstand unterworfen und dabei folgende Ausbeute erzielt:

200—250°:	15.0 g	
250—275°:	13.0 g	Bei 279° und 283°
275—285°:	33.0 g	wurden Siede-
285—290°:	2.5 g	punkte beobachtet.
290—295°:	7.5 g	
ob 295° :	7.0 g	
	<u>78.0 g.</u>	

Die 33 g farblosen Oeles, welche innerhalb 275 und 285° aufgefangen worden waren, wurden mit 40 g Kaliumhydrat und 40 g Alkohol (96 pCt.) am Rückflusskühler verseift und nach dem Abdestilliren des Alkohols im Vacuum mit Aether ausgeschüttelt. Das ungelöst gebliebene, körnige Kalisalz wurde mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.2) verrieben und mit Aether

ausgeschüttelt. Die Aetherlösungen hinterliessen einen gelb gefärbten Syrup, welcher am Steigrohr im Oelbad auf 200° erhitzt wurde, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurde der Kolbeninhalt der fractionirten Destillation unterworfen und die übergegangenen Oele durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Lösung gebracht. Beim Eindampfen dieser filtrirten Säurelösung zeigte es sich, dass eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vorhanden war. Die beim Reiben in der Kälte aus den Rückständen krystallinisch erhaltene Säure wurde abgepresst, und da alle Antheile aus den zwischen 150 und 250° aufgefangenen Fractionen der Anhydride dieselbe Krystallform und ähnliche Schmelzpunkte zeigten, wurden dieselben vereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol und Waschen mit Ligroin war die Säure rein.

Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 52.25	52.1	52.2 pCt.
H 7.5	7.5	7.6 »

Die Säure ist in Wasser und Chloroform leicht, in Benzol in der Kälte schwer löslich, in der Hitze leichter löslich, in Ligroin ist dieselbe nahezu unlöslich.

Aus Benzol krystallisirt dieselbe in durchsichtigen Prismen, welche häufig ähnlich denen der Benzoëssäure rechtwinklig verwachsen sind. Aus Wasser wurden ebenfalls prismatische Krystalle erhalten. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Säure bei 139.5° und giebt beim weiteren Erhitzen (schon bei 152°) deutlich Wasser ab. Die Bestimmung des Leitvermögens führte zu folgendem Werth:

$$M_{\infty} = 351. \quad K = 0.031.$$

Die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalmes gab mit Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Cadmiumchlorid, ferner mit Kobalt- und Nickelsulfat weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Calciumchlorid gab in der Kälte keinen, in der Hitze einen aus durchsichtigen Prismen von quadratischem Aussehen bestehenden Niederschlag, welcher sich in der Kälte nicht wieder löste. Zinksulfat giebt erst in der Hitze eine krystallinische Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mangansulfat giebt in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze eine Trübung, Eisenchlorid einen aus gelben Flocken bestehenden Niederschlag, welcher in der Hitze nicht gelöst wird, Kaliumaluminiumsulfat beim Stehen oder in der Hitze sofort weisse Flocken, Kupfersulfat einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich in der Hitze nicht löst, Mercurchlorid

einen weissen körnigen, Silbernitrat einen weissen pulverigen Niederschlag, welche sich beide in der Hitze nicht lösen, und Bleinitrat in der Hitze einen pulverigen Niederschlag.

Neben dieser Säure war bei der Verseifung des Esters noch eine zweite niedrig schmelzende Säure entstanden. Dieselbe konnte bequem von der zuvor beschriebenen dadurch getrennt werden, dass das Säuregemisch wie oben mitgetheilt der fractionirten Destillation unterworfen worden war. Die zwischen 260 und 280° aufgefangenen Antheile liessen sich durch kochendes Wasser leichter in Lösung bringen als die niedrig siedenden Parteen.

Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung zeigten sich in der Kälte nur Spuren von prismatischen Krystallen, das Meiste war ein Syrup, welcher in Wasser gelöst mit Calciumcarbonat übersättigt wurde. Aus dem in der Hitze gewonnenen Filtrate krystallisirten beim Einengen geringe Mengen des oben beschriebenen durchsichtigen Calciumsalzes aus, welche wieder abfiltrirt wurden; beim Verdampfen des Filtrates erschienen undurchsichtige Rosetten, welche eine grosse Aehnlichkeit mit dem früher dargestellten Calciumsalz der *p*-Dimethylglutarsäure zeigten. Das Calciumsalz wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung hinterliess einen syrupartigen, farblosen Rückstand, welcher mit heissem Wasser aufgenommen, von Oel Spuren durch Filtration befreit und eingedampft wurde. Die aus dem Rückstand durch Reiben mit Schnee sofort erzeugten farblosen Krystalle wurden aus Chloroform, worin dieselben leicht löslich waren, umkrystallisirt und erschienen dann in der Form der bei der Dimethylglutarsäure beobachteten opacen Warzen. Durch Waschen mit Ligroin, Umkrystallisiren aus absolutem Aether wurde die Säure rein erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 102—105°. Eine Vergleichung der Eigenschaften, insbesondere das Verhalten beim Erhitzen und der höhere Siedepunkt der Fraction sprechen dafür, dass hier die symmetrische Dimethylglutarsäure vorlag.

Die soeben beschriebene Trimethylbernsteinsäure ist offenbar identisch mit der kürzlich von Zelinsky und Brededka¹⁾ erhaltenen Säure gleichen Namens.

Ueber die Krystallform meiner Säure verdanke ich Hrn. Dr. B. Doss, Docent für Mineralogie am hiesigen Polytechnikum folgende Mittheilung: »Aus Wasser krystallisiren säulenförmige, skelettartig

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 471.

ausgebildete Krystalle, meist in gitterförmiger Verwachsung. Krystall-system anscheinend hexagonal-rhombödrisch, wobei das Längenwachsthum der Krystalle nach einer Rhomboëderfläche stattfindet. An beifolgender Figur bezeichnen die scharf angezogenen Linien



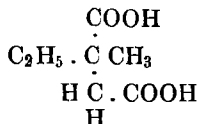
die Flächen des Prismas und der Basis, parallel welchen die Haupt-schwingungsrichtungen des polarisirten Lichtes gelegen sind. Lebhaftes Polarisationfarben.

Aus Benzol wurden mikroskopische Krystalle erhalten, welche ebenfalls dem hexagonalen und zwar dem rhombödrischen System angehören. 1) Pallein; 2) P. ∞ P; 3) ∞ P. P; 4) ∞ P. R. Bei schneller Krystallisation entstehen keilförmige Krystalle, welche einem sehr spitzen Rhomboëder angehören dürften.

Nach dem Leitvermögen steht die Säure der Tetramethylbernsteinsäure sehr nahe:

Methylb.: 0.0086	Trimethylb.: 0.0306
as. Dimethylb.: 0.0080	Tetramethylb.: 0.0314

Früher habe ich im Einklang mit C. Hell die aus Amylenbromid erhaltene Säure $C_7H_{12}O_5$ (Schmp. 106° ; $K = 0.0089$) für die echte Trimethylbernsteinsäure gehalten. Die Hell'sche Säure ist auch ihrem Verhalten beim Erhitzen nach eine wirkliche Bernsteinsäure. Da nun dieselbe nicht mit der Trimethylbernsteinsäure identisch ist, so bleibt für dieselbe vorläufig die Formel der asymmetrischen Aethylmethylbernsteinsäure



übrig. Ist diese Annahme richtig, dann müsste das Ausgangsamylen nicht Trimethyl- sondern Aethylmethyläthylene enthalten haben, was aufzuklären Herrn C. Hell überlassen bleiben muss.