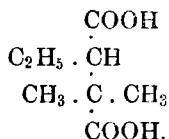


182. C. A. Bischoff: Ueber Aethyl-, Propyl- und Benzyl-
dimethylbernsteinsäure.

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

Aethyldimethylbernsteinsäure ¹⁾,



Die in der vorläufigen Mittheilung ²⁾ angegebene Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf die Xylollösung des Natriumäthylmalon-
säureesters haben wir mit grösseren Mengen wiederholt und bei Ver-
wendung von 76 g Natrium 525 g des zwischen 240 und 300° aufge-
fangenen dreibasischen Esters erhalten. Die Verseifung wurde durch
concentrirte wässerige Kalilösung im Autoclaven bewerkstelligt. Bei
der Rectification der zweibasischen Säure wurden folgende Fractionen
erhalten:

160—180°: 4.3 g	190—200°: 6.2 g
180—190°: 12.0 »	200—220°: 6.3 »
	220—240°: 11.6 »
	<u>I. Sa 24.1 g</u>
240—245°: 6.5 g	III. 265—280°: 20.3 g
245—250°: 6.3 »	
250—255°: 8.3 »	280—285°: 6.3 g
255—260°: 7.8 »	285—290°: 5.8 »
260—265°: 7.1 »	290—295°: 4.6 »
<u>II. Sa 36.0 g</u>	<u>IV. Sa 16.7 g</u>

Die farblosen Oele wurden mit einer gemessenen Lösung von
Kaliumhydrat versetzt, gekocht, filtrirt und das erkaltete Filtrat mit
der auf das Kali berechneten Menge concentrirter Salzsäure fractionirt
angesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Aus den Frac-
tionen 190—240° wurde so eine krystallinische Säure erhalten, welche
nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 139°
schmolz und mit der früher beschriebenen Aethyldimethylbernstein-
säure identificirt wurde.

Aus den wässerigen Mutterlaugen dieser Säure wurden niedriger
schmelzende Antheile isolirt, welche sowohl durch wiederholtes Um-

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. Mintz. Leipzig 1891.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3410.

krystallisiren als auch durch Ueberführung in das Zinksalz, welches in heissem Wasser nur theilweise löslich war, und Regeneration der Säure nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten. Die Analyse deutete darauf hin, dass hier wohl kaum ein niedriger schmelzendes Isomeres vorliegen konnte, da der Kohlenstoffgehalt und der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde.

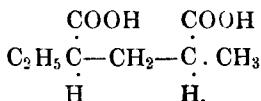
	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		Fraction	Schmelzpunkt
		100—108°	90—113°
C	55.2	53.33	52.8 pCt.
H	8.0	7.6	7.6 »

Häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol, Ligroïn, Aether ergab auch in den niedrigst schmelzenden Antheilen noch immer unverkennbare Mengen der Säure vom Schmelzpunkt 139°.

Dieselben Erfahrungen wurden bei den wässerigen Mutterlaugen aus der Anhydridfraction II (Siedepunkt 240 — 265°) gemacht; dieselben enthielten nur äusserst geringe Mengen niedrig schmelzender Körper, während die Hauptmenge sehr leicht mit dem Schmelzpunkt 139° rein erhalten werden konnte.

Dagegen ergab die IV. Fraction (Siedepunkt 280 — 295°) als Hauptproduct niedrig schmelzende Säuren, die sich anfangs ölig abschieden, bald aber krystallisirten und durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn in drusenförmig verwachsenen Prismen erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt dieser Säuren, die Analyse und das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse und das Leitvermögen deuten darauf hin, dass in dieser hochsiedenden Anhydridfraction die früher beschriebenen Aethylmethylglutarsäuren vorhanden waren.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55.2	54.9 pCt.
H	8.0	8.1 »



Die aus dem Zinksalz, durch Eintragen der fein gepulverten Substanz in mit absolutem Aether überschichtete, concentrirte Salzsäure, isolirte Säure erstarrte nach anhaltendem Reiben in der Kälte und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn bei 60—63°.

Leitvermögen: $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0061$.

Aus den besprochenen Anhydridfractionen war ausserdem durch Behandeln mit Zinkcarbonat das in heissem Wasser schwer lösliche Zinksalz dargestellt worden, welches bei 120° getrocknet, sich als wasserfrei erwies:

Ber. für $C_3 H_{12} O_4 Zn$	Gefunden	
	I.	II.
C 40.5	40.9	40.8 pCt.
H 5.1	4.8	5.1 »
Zn 27.4	27.5	27.5 »

Von den Eigenschaften der Aethyldimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 139°) ist noch Folgendes nachzutragen:

Die Säure giebt im Capillarröhrchen bei 145° deutlich und stürmisch Wasser ab. Die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes gab mit Calcium-, Baryum-, Strontium- und Cadmiumsalzlösungen keine Fällung. Mangansulfat erzeugte eine geringe Trübung, Kaliumaluminiumsulfat in der Kälte eine weisse, Kupfersulfat eine grüne flockige, Eisenchlorid eine gelbbraune flockige Fällung. Blei-, Quecksilber- und Silbersalzlösungen gaben weisse Niederschläge. Das Zinksalz, in der Hitze abgeschieden, löste sich beim Erkalten wieder vollständig auf.

Hr. Dr. Doss beobachtete folgende Krystallisationserscheinungen:

»1) Aus Benzol: In einem Falle entstanden tafelförmige Kryställchen mit gerundeten Flächen (rhombisch?), die in den allermeisten Fällen mit einer Fülle haarförmiger Nadeln überzogen waren.

In einem anderen Falle entstanden lange säulenförmige quergliederte derbe Krystalle von gerader Auslöschung, die oft in schnurförmig aneinander gereichte Doppelpyramiden übergehen. Die auch einzeln auftretenden Pyramiden sind oben und unten vierflächig, zuweilen in Combination mit der Basis also P. o P; sehr wahrscheinlich rhombisch.

2) Aus Ligroin: Gut ausgebildete aber winzigste Kryställchen von zweierlei Habitus. Die Mehrzahl zeigt die Combination eines Prismas mit äusserst stumpfen Polflächen (wahrscheinlich zwei Domen). Diese Krystalle scheinen sicher rhombisch zu sein. Die andere Kategorie zeigt Combination von Prisma mit einer steileren Pyramide (∞ P. P); zuweilen ist die Prismenkante abgestumpft. Ob rhombisch oder quadratisch ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden.«

Ich füge hinzu, dass die Säure aus heissem Wasser sich zunächst in langen, stark glänzenden durchsichtigen Nadeln ausscheidet, welche lebhaft polarisatorfarben zeigen, nach einiger Zeit aber zerfallen und zwar in matte kleine prismatische Kryställchen. Bei 17.5° löst sich 1 Theil Säure in 27 Theilen Wasser. Die Bestimmung des Leitvermögens der sehr sorgfältig gereinigten Säure ergab Hrn. P. Walden einen etwas geringeren Werth als in der vorläufigen Mittheilung angegeben war:

$$\mu_{\infty} = 351 : K = 0.056.$$

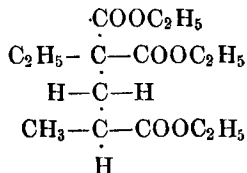
Die Säure lässt sich nicht in eine Isomere umwandeln: sowohl das Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 220° , als der

Versuch der »Druckschmelze¹⁾«, als auch das längere Erhitzen des Anhydrides im offenen Kölbchen auf 180—200° ergaben stets nahezu quantitativ die ursprüngliche Säure zurück.

Aethylmethylglutarsäuren.

Ausser auf dem früher beschriebenen Wege konnten die Säuren auch aus der dreibasischen Säure gewonnen werden, welche der früher beschriebene Ester bei der Verseifung mit wässerig alkoholischem Kali liefert.

Was die Darstellung des Aethylmethylcarboxyglutarsäureesters



betrifft, so suchten wir die Ausbeute durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu verbessern, indem auf je 2.3 g Natrium im Falle I der Aethylmalonsäureester und der α -Bromisobuttersäureester in der Wärme in concentrirter, im Falle II in der Kälte in 10 procentiger alkoholischer, im Falle III in der Wärme in Benzollösung zusammengebracht und dann am Rückflusskühler erhitzt wurden:

Ausbeute bei 762.2 mm.

	I.	II.	III.
200—250°	4.6	5.8	3.1 g
250—270°	0.3	2.0	2.9 »
270—280°	0.5	2.0	1.6 »
280—290°	2.6	2.4	4.1 »
290—300°	6.3	5.4	3.0 »

Bei der Darstellung einer grösseren Menge nach der Methode I wurde nach häufiger Rectification im Vacuum bei 20 mm zwischen 175 und 185° eine Menge von 150 g (aus 11.5 g Natrium) erhalten.

Zur Verseifung wurden je 50 g Ester mit 42 g Kaliumhydroxyd, 200 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf die Verseifung beendet war. Aus der verseiften Masse liess sich in üblicher Weise durch Aether eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure isoliren, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte und sich bei 166.5° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung verflüssigte.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₆	Gefunden
C	49.5	49.6 pCt.
H	6.4	6.4 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 632, sub 3.

Diese Aethylmethylcarboxylglutarsäure giebt beim Schmelzen Kohlensäure ab, ist löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol und heissem Wasser, spurenweise löslich in Ligroin und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde durch Calcium-, Baryum-, Strontium-, Zink-, Mangan-, Cadmium-, Cobalt-, Nickel- und Kupfersalzlösung nicht gefällt; Silber-, Quecksilber- und Bleinitrat gaben weisse Niederschläge.

Von den beiden isomeren Aethylmethylglutarsäuren ist noch nachzutragen, dass man dieselben am besten so trennt, dass man zu der concentrirten wässrigen Lösung des Gemisches einen Krystall der hochschmelzenden, etwas schwerer löslichen Säure giebt, wobei diese der Hauptmenge nach auskrystallisirt. Durch häufiges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Modification bei 61° constant erhalten werden, wobei nur bei 59° geringes Erweichen eintrat.

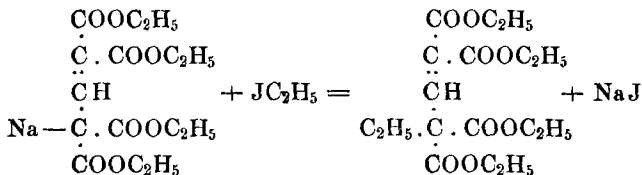
Die Parasäure, Schmelzpunkt 105°, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger löslich in kaltem Wasser und Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Xylol. Das Ammoniumsalz wird durch Calcium-, Strontium-, Baryum-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Cadmiumsalzlösung nicht gefällt. Blei-, Silber- und Aluminiumsalzlösung erzeugen weisse Niederschläge; Eisenchlorid giebt eine hellbraune flockige, Kupfersulfat eine grüne Fällung, während Zinksulfat erst in der Hitze einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, welcher sich in der Kälte wieder löst.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in fein verzweigten Nadelchen.

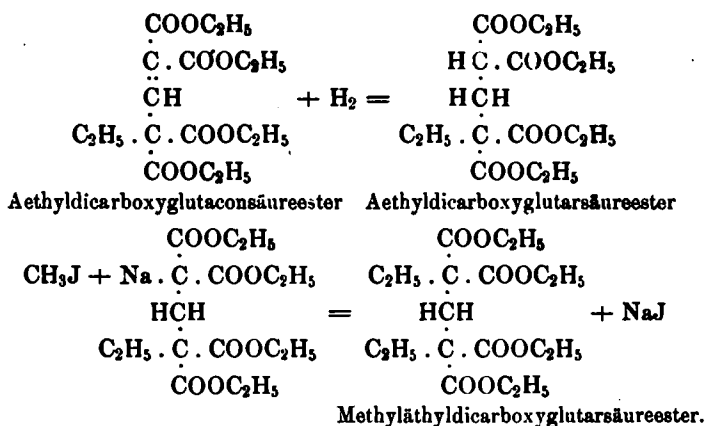
Die Mesosäure (Schmelzpunkt 61°) verhält sich in den beschriebenen Punkten fast ganz so wie die Parasäure. Aus Wasser bilden sich concentrisch gruppirte Nadeln.

Zur Identificirung dieser Säuren mit unzweifelhaften Glutarsäuren war bis jetzt keine Methode vorhanden.

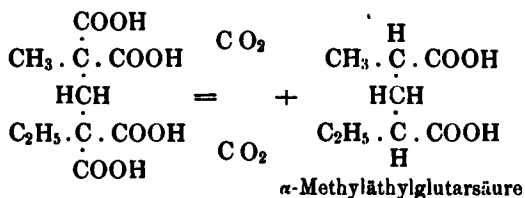
Erst kürzlich hat mein Freund M. Guthzeit einen Weg angegeben, auf welchem man hoffen darf, zu symmetrischen mit ungleichen Radicalen α - α -substituirtten Glutarsäuren zu gelangen. Folgende Gleichungen illustriren diese Methode:



Natriumdicarboxylglutarsäureester



Letzterer Ester sollte bei der Verseifung eine vierbasische Säure liefern, aus welcher beim Erhitzen zwei Carboxyle als Kohlensäure abgespalten werden mussten.



Zur Ausführung dieser Versuche ¹⁾ wurde die bei 265—267° unter Zersetzung schmelzende gelbe Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters nach Conrad und Guthzeit dargestellt und im Einschmelzrohr bei 170° äthylirt. Die Ausbeute an äthylirtem Ester (Siedepunkt 243—245° bei 35 mm) betrug ungefähr 85 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Durch die charakteristische Gelbfärbung mit Natronhydrat war zwar nachzuweisen, dass nicht aller Ester äthylirt war, aber wegen der naheliegenden Siedepunkte wurde von einer Trennung abgesehen und der Ester direct reducirt.

Nach der Reduction wurde der Aethyl dicarboxyglutarsäureester in alkoholischer Lösung wie üblich methyirt und dann das erhaltene Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt. Die Analyse des bei 76 mm zwischen 293 und 295° aufgefangenen Antheils ergab folgende Werthe:

Ber. für C ₁₈ H ₃₀ O ₈	Gefunden	
	I.	II.
C 57.8	57.9	57.8 pCt.
H 8.0	8.1	8.1 „

¹⁾ Dieselben sind von Hrn. Dr. Mintz im Sommer 1890 im I. Universitätslaboratorium zu Leipzig durchgeführt worden.

Hierauf wurde die Fraction 280—295° mit alkoholischem Kali verseift und durch die übliche Trennungsmethode eine krystallinische Säure erhalten, welche unter Kohlensäureentwicklung zwischen 150 und 170° schmolz.

Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure konnte die Kohlensäureabspaltung zu Ende geführt werden. Das zähflüssige Product wurde schliesslich mit Natronlauge neutralisirt, eingedampft, fractionirt angesäuert und mit Aether extrahirt.

Aus den ätherischen Lösungen krystallisirten nach längerer Zeit Antheile aus, welche — wie die früher beschriebene Aethylmethylglutarsäure — gereinigt wurden und schliesslich zwischen 70 und 76° schmolzen.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	55.5	55.3 pCt.
H	8.0	7.9	7.9 »

Diese Krystalle verhielten sich ganz wie ein Gemisch der Meso-äthylmethylglutarsäure mit geringen Mengen der Parasäure. Insbesondere konnte durch das Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr und das Leitvermögen die Uebereinstimmung mit der früher beschriebenen Säure erkannt werden.

$$M_{\infty} = 351 \qquad K = 0.0056$$

früher gefunden $K = 0.0057 - 0.0059.$

Propyldimethylbernsteinsäure.

Aus 23 g Natrium, 202 g Propylmalonsäureester, 195 g α -Bromisobuttersäureester und 200 g Xylol wurden nach 12stündigem Erhitzen auf 180—200° im Autoclaven, nach welcher Zeit die Reaction neutral war, erhalten:

240—260°:	33.0 g	b = 774 mm; Thermometer bis 90° im Dampf: Siedepunkt 291°.
260—280°:	20.5 g	
280—300°:	101.5 »	
300—302°:	8.8 »	
	163.8	

Bei der Verwendung einer grösseren Menge (65 g Natrium) war die Ausbeute etwas geringer und es hatten sich mehr hochsiedende Producte gebildet:

240—300°:	356 g
300—315°:	116 »
	472 g

Die Verseifung wurde mit concentrirter wässriger Kalilösung im Autoclaven bei 180—200° bewerkstelligt. Bei der Aufarbeitung der

verseiften Masse nach der wiederholt beschriebenen Methode wurden folgende Fractionen von Anhydrid der zweibasischen Säure gewonnen.

Esterfraction 280—300°: 101.5 g sollten geben 54 g Anhydrid.
erhalten in Summa von 200—305°: 44 g »

Dass dasselbe kein einheitlicher Körper war, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

200—210°: 4.1 g	260—270°: 5.3 g
210—220°: 1.6 »	270—280°: 5.0 »
220—230°: 1.6 »	280—290°: 4.5 »
230—240°: 4.6 »	290—305°: 5.0 »
240—250°: 2.8 »	Sa. <u>44.3 g</u>
250—260°: 10.1 »	

Auch der in weiteren Grenzen aufgefangene dreibasische Ester lieferte nach der Verseifung und analogen Aufarbeitung ein ähnliches Bild, welches folgende Tabelle enthält. Nach viermaliger Rectification waren die innerhalb gleicher Temperaturintervalle übergegangenen Antheile constant.

200—210°: 8.2 g	} 22.2 g No. I
210—220°: 14.0 »	
220—230°: 7.8 »	} 20.9 g No. Ia
230—235°: 3.5 »	
335—240°: 5.0 »	
240—245°: 4.6 »	} 32.1 g No. II
245—250°: 6.7 »	
250—255°: 10.2 »	
255—260°: 7.5 »	
260—265°: 7.7 »	} 20.8 g No. IIa
265—270°: 5.7 »	
270—275°: 5.9 »	
275—280°: 6.9 »	} 14.9 g No. III
280—285°: 2.3 »	
285—290°: 9.9 »	} 23.7 g No. IIIa
290—295°: 5.0 »	
295—300°: 1.2 »	
300—310°: 9.5 »	
310—Zersetzung: 13.0 »	
	<u>134.6</u>

Die durch die Klammern angedeuteten Einzelfractionen wurden in der Weise weiter verarbeitet, dass dieselben mit einer gemessenen Menge concentrirter Kaliumhydratlösung digerirt, von Spuren ungelöst bleibenden Oels abfiltrirt, eingedampft und dann nach dem Erkalten mit der auf das Kali berechneten Menge concentrirter Salzsäure (1.2 spec. Gew.) in drei Portionen (α , β , γ) angesäuert wurden. Nach

dem Salzsäurezusatz wurde jedesmal zweimal mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt.

Da nach Vorversuchen die Fraction I niedrigschmelzende, Fraction II hochschmelzende, Fraction III niedrigschmelzende Säuren geliefert hatte, so wurden diese in erster Linie aufgearbeitet. Später wurden auch die andern Fractionen untersucht, ohne aber ein abweichendes Resultat zu geben.

Es soll hier noch bemerkt werden, dass die niedrig siedenden Fractionen stark nach Valeriansäure rochen, während die höchst siedenden (IIIa) Oele darstellten, welche schon im Destillationsrohr sich violett, später an der Luft dunkelbraun färbten und wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehörten. Die gleiche Beobachtung war auch bei den oben beschriebenen Aethyldimethylbernsteinsäuren gemacht worden. Die Ausschüttelung mit Aether hatte folgende Producte geliefert.

- No. I. α : Spuren Oel; β : dünnflüssiges Oel (Hauptmenge mit wenig Krystallen (Schmp. 100—127°))
- » II. α : Spuren Oel; β : geringe Mengen Oel;
 γ : 1. Ausschüttelung: Krystalle (Hauptmenge) (Schmp. 96—133°) mit wenig Oel.
 2. Ausschüttelung: Krystalle mit Spuren Oel, (Schmp. 138—140°)
- » III. α : Kirschrother Syrup; β : gelblicher Syrup.
 γ : farbloser Syrup.

Aus den Oelen von No. I liess sich durch fractionirte Destillation mit Leichtigkeit Valeriansäure isoliren, welche ausser dem Siedepunkt durch ihr Silbersalz charakterisirt wurde.

Aus No. II liess sich durch Umkrystallisiren aus Wasser die erwartete Propyldimethylbernsteinsäure Schmp. 140—141° mit Leichtigkeit isoliren, da dieselbe in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Um aufzuklären, welche Substanz den Schmelzpunkt dieser Säure so sehr herunterdrückt, wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen, alle Combinationen der disponiblen Lösungsmittel erschöpft und auch das Verhalten der Salze berücksichtigt. Ich verzichte darauf, die mühseligen Trennungsversuche zu beschreiben, da das Resultat derselben keine niedrigschmelzende isomere Säure war, sondern die Analysen der einzelnen Antheile mit Sicherheit darauf hindeuten, dass eine kohlenstoffärmere Säure der Propyldimethylbernsteinsäure beigemischt war. Da diese niedrigschmelzende Säure in kaltem Wasser sehr leicht löslich sein muss, ferner hauptsächlich in den niedrigsiedenden Antheilen der »Anhydrid-Destillation« auftrat (Siedepunkt 200—220°) so könnte man vermuthen, dass es vielleicht α -Oxyisobuttersäure war.

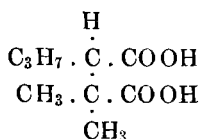
Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₄	Schmelzpunkt		Gefunden		Schmelzpunkt		Schmelzpunkt	
		111—119 ^o		101—112 ^o		102—120 ^o		
C 57.4	56.1	55.6	55.5	55.4	55.0	54.6	53.9	pCt.
H 8.5	8.2	8.1	7.8	8.3	8.4	8.0	7.8	»

α -Oxyisobuttersäure verlangt:

C	46.1 pCt.
H	7.7 »

Da die gefundene Valeriansäure auf nicht in Reaction getretenen Propylmalonsäureester zurückgeführt werden muss, so könnte bei der Verseifung des nicht in Reaction getretenen α -Bromisobuttersäureesters natürlich α -Oxyisobuttersäure auftreten.

Eigenschaften der Propyldimethylbernsteinsäure.



Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₄	Gefunden	
	I.	II.
C 57.4	57.2	57.7 pCt.
H 8.5	8.2	8.1 »

Die Säure krystallisiert aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der kalten, gesättigten Lösung werden gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Dr. Doss theilt mir über dieselben Folgendes mit:

System: Rhombisch.

Combinationen:

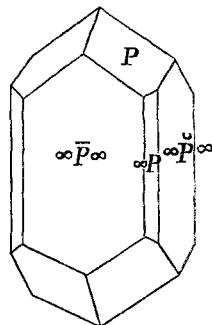
$$\infty \bar{P} \infty \cdot \infty \check{P} \infty \cdot \infty P \cdot P$$

oder zuweilen nur

$$\infty \bar{P} \infty \cdot \infty \check{P} \infty \cdot P.$$

Prisma immer untergeordnet ausgebildet.

Spaltbarkeit vollkommen nach den Pinakoïden.



Die Säure löst sich bei 17.5^o in etwa 230 Theilen Wasser; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist dieselbe nicht, in absolutem Aether und Aceton leicht, in Chloroform ziemlich, in Alkohol und Eisessig gut löslich.

Das Leitvermögen beträgt nach den Bestimmungen des Herrn P. Walden:

$$M \infty = 350: K = 0.055.$$

Die Säure steht also mit der zuvor beschriebenen Aethyl-dimethyl-bernsteinsäure zwischen der Aepfelsäure und der Mesoweinsäure.

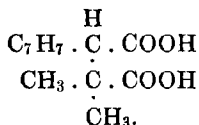
Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 140°. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes tritt eine lebhaftere Wasserabspaltung ein. Dies ist der Grund, warum man bei rascherem Steigen der Temperatur des Schmelzbades den Schmelzpunkt auf 140—142° hinauftreiben kann.

Die mässig verdünnte, wässrige Lösung des neutralen Ammonsalzes wurde von Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze gefällt; Calciumchlorid erzeugte in der Hitze einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löste. Zinksulfat gab in der Hitze eine krystallinische Fällung, welche sich beim Erkalten wieder auflöste; Cadmiumchlorid gab beim Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, welche sich in viel Wasser nicht mehr löste; Kaliumaluminiumsulfat erzeugte in der Kälte einen flockigen Niederschlag, welcher beim Erwärmen pulverig wurde und durch mehr Wasser nicht gelöst wurde; Eisenchlorid gab eine gelbe häutige Fällung, welche weder in mehr Wasser noch beim Erwärmen sich löste; Kupfersulfat gab einen hellblauen, in heissem Wasser schwer löslichen, Mercurichlorid, Blei- und Silbernitrat farblose pulverige Niederschläge, welche sich beim Kochen nicht lösten.

Die Versuche, die Säure in eine Isomere umzulagern, hatten keinen Erfolg. Dieselbe wurde 1) der »Druckschmelze« unterworfen; 2) im offenen Kölbchen anhaltend auf 200° erhitzt; 3) mit Wasser und Salzsäure im Rohr auf 160° und auf 250° erhitzt; 4) mit Eisessig auf 200—220° erhitzt; 5) mit überschüssigem Barytwasser im Autoclaven bis auf 64 Atmosphären erhitzt.

In allen Fällen konnte die Säure mit den ursprünglichen Eigenschaften fast quantitativ regenerirt werden, insbesondere hatte weder der Schmelzpunkt noch das Leitvermögen eine Aenderung erfahren. Auch die Versuche, durch Salpetersäure verschiedener Concentration eine Umlagerung nach Art derjenigen, welche bei der Itaconsäure bekannt ist, herbeizuführen, waren ohne Erfolg.

Benzyl-dimethyl-bernsteinsäure,



Der zur Reaction erforderliche Benzylmalonsäureester wurde durch sorgfältige fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt, und da hierbei der Siedepunkt¹⁾ bei 12 mm 169°; 13 mm 171°; 15 mm 173°;

¹⁾ Fittig fand bei 12 mm 169°. Ann. Chem. Pharm. 256, 92.

20 mm 183°; 21 mm 184°; 22 mm 185°; 23 mm 186° und 25 mm 188° beobachtet worden war, wurde nun der nach dreimaliger Destillation bei 20—24 mm zwischen 180 und 190° übergegangene Anthei weiter verwendet.

215 g Benzylmalonsäureester und 215 g Xylol wurden mit 19.7 g Natrium bis zur Lösung des letzteren am Rückflusskühler erhitzt, sodann im Autoclaven mit 168 g Bromisobuttersäureester versetzt und 10 Stunden auf 190—205° erhitzt. Der Druck war constant 5—6 Atmosphären. Nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden und die Reaction neutral.

Die III. Rectification im Vacuum ergab folgende Ausbeute: b = 779 mm.

Manometer:

765 mm	—	80°	:	191 g
775 »		80—160°	:	54 »
774 »		160—175°	:	59 »
771 »		175—200°	:	17 »
774 »		200—220°	:	75 »
				oberhalb 220 : 23 g
				419 g statt 526 g.

Eine Brombestimmung in der vom Ester durch Wasser getrennten Bromnatriumlösung ergab, dass sich über 90 pCt. des Broms mit dem Natrium vereinigt hatten.

Zur Verseifung wurden 75 g des zwischen 200 und 220° bei 5 mm aufgefangenen Esters mit 65 g Kaliumhydrat und 100 ccm Wasser im Autoclaven bei 200° verseift und aus der verseiften Masse die rohe Säure mit 81 pCt. der theoretischen Menge, wie üblich, gewonnen. Bei der Destillation der Säure im Vacuum zeigte es sich, dass dieselbe kein einheitlicher Körper war.

Das bei 10—30 mm zwischen 190 und 210° aufgefangene Anhydrid wurde in der Kälte beim Reiben fest, sodann wurde dasselbe mit Ligroin gewaschen, gepresst und durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt. Letztere krystallisirte beim Erkalten der wässrigen Lösung in kurzen Nadeln und war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.1	66.3	65.6 pCt.
H	6.8	6.9	6.8 »

Das Leitvermögen der Säure beträgt:

$$M_{\infty} = 350 \quad K = 0.046$$

Die Benzoldimethylbernsteinsäure schmilzt bei 140° und giebt bei 152° deutlich Wasser ab.

Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich (bei 25° 1 Theil in etwa 500 Theilen Wasser), in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Benzol etwas schwerer löslich.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in flächenreichen Prismen. Die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalses wurde durch Magnesium-, Baryum-, Strontium-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzlösung weder in der Kälte noch in der Hitze gefällt. Chlorcalcium erzeugte erst in der Hitze einen aus undurchsichtigen, zu Warzen vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in viel kaltem Wasser nicht löslich war. Zinksulfat gab beim Erhitzen eine krystallinische Fällung, welche beim Erkalten sich wieder löste; Kaliumaluminiumsulfat gab in der Kälte einen flockigen geringen Niederschlag, Eisenchlorid reichliche gelbe Flocken. Beide lösten sich nicht in der Hitze. Die durch Kupfersulfat erzeugte, hellblaue, pulverige Fällung löste sich beim Erwärmen nicht, wohl aber auf Zusatz von viel Wasser. Die durch Mercurichlorid, Blei- und Silbernitrat in der Kälte hervorgerufenen krystallinischen Niederschläge lösten sich in der Hitze nicht.

Die Umlagerungsversuche, welche mit dieser Säure in der früher erwähnten Weise angestellt wurden, hatten keinen Erfolg.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester in Xylollösung.

Verwendet wurden 23 g Natrium, 265 g Xylol, 274 g Isobutenyltricarbonsäureester (Siedepunkt 168—173° bei 16 mm) und 127 g Benzylchlorid. Nach 12stündigem Erhitzen im Autoclaven auf 5—6 Atmosphären war die Reaction neutral und über 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge Chlornatrium durch Bestimmung des Chlors als Chlorsilber nachweisbar.

Die Rectification des Esters im Vacuum ergab nach der dritten Wiederholung folgendes Bild:

b = 773 mm, Manometerstand 770—772°.

—175°:	116 g
175—200°:	27 »
200—228°:	13 »
228—234°:	74.5 »

9 g
Sa. 239.5 g

Verseifung der Fraction 228—234°.

Dieselbe wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali (1 Theil Kaliumhydroxyd auf 1 Theil Alkohol) am Rückflusskühler erzielt. Nach 9 Stunden war die Verseifung beendet. Der Alkohol wurde im

Vacuum abdestillirt, die zurückbleibende Masse mit Aether ausgewaschen und das fast farblose, aus körnigen Krusten bestehende Kalisalz mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, worauf die ausgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten schöne Nadeln, welche durch Waschen mit kaltem Aether farblos erhalten werden konnten. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und später aus heissem Wasser wurde die Säure rein erhalten und erwies sich als

Dibenzylmalonsäure.

Ber. für $C_{17}H_{16}O_4$	Gefunden
C 71.8	71.4 pCt.
H 5.6	5.7 »

Die Säure schmolz wie die früher ¹⁾ beschriebene unter Kohlensäureentwicklung bei 171° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften der Dibenzylmalonsäure. Nachdem die Kohlensäureentwicklung einer erhitzten grösseren Probe beendet war, wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei schied sich anfangs ölig, später in den bekannten Formen die Dibenzylelessigsäure (Schmelzpunkt 85 bis 86°) ab.

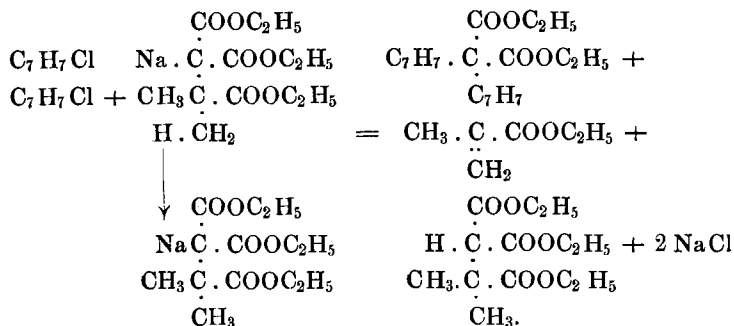
Zur weiteren Aufklärung dieses abnormen Verlaufes der Reaction wurden die im Vacuum unterhalb 228° übergegangenen Antheile einer wiederholten Rectification an der Luft unterworfen. Hierbei resultirte eine geringe Menge esterartig riechenden Oeles, welche bis 130° übergang und durch Kali in wässriger Lösung leicht verseift wurde. Wegen der sehr geringen Menge konnte an die Isolirung der vermuteten Methacrylsäure nicht gedacht werden, doch wurde wenigstens constatirt, dass eine organische Säure vorlag, deren Silbersalz in heissem Wasser löslich war. Ferner destillirten ungefähr 100 g unangegriffenen beziehungsweise regenerirten Isobutenyltricarbonsäureesters über. Unter den höher siedenden Antheilen war eine geringe Menge bei 314° übergegangen, welche nach der Analyse als Benzylisobutenyltricarbonsäureester sich erwies.

Ber. für $C_{20}H_{28}O_6$	Gefunden
C 65.9	66.2 pCt.
H 7.7	7.5 »

Da diese reinste Fraction zur Verseifung zu gering war, wurden die zwischen 300 und 330° übergegangenen Antheile vereinigt und mit Kali in alkoholischer Lösung verseift. In dem isolirten Säuregemisch konnte nach der Rectification im Vacuum mit Leichtigkeit noch Di-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1949.

benzylessigsäure nachgewiesen werden. Dagegen war es nicht möglich, zu entscheiden, ob Benzoldimethylbernsteinsäure oder Benzylmethylglutarsäure vorhanden war. Jedenfalls konnten sich die Letzteren nur in höchst geringer Menge gebildet haben. In der Voraussetzung, dass die oben angeführte niedrigste Fraction (-130°) in der That Methacrylsäureester¹⁾ darstellte, wäre dann der Verlauf der Einwirkung durch folgende Gleichungen auszudrücken:



188. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der substituirten Bernsteinsäuren.

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

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bernsteinsäure.

Versuche, eine isomere Bernsteinsäure darzustellen, sind schon früher von Hantzsch mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Trotz Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen gaben sowohl Maleinsäure als Fumarsäure bei der Reduction ein und dieselbe Bernsteinsäure. Meine früher mitgetheilten Umlagerungsversuche hatten ebenfalls keinen Erfolg. Es blieb nun nur noch die eine Frage übrig, ob Bernsteinsäureanhydrid, welches bekanntlich beim Kochen mit Wasser die gewöhnliche Bernsteinsäure liefert, in der Kälte eine isomere Säure producirt. Die Isomerie müsste hierbei am deutlichsten im Leitvermögen zum Ausdruck kommen. Denn wenn nach Beth-

¹⁾ Derselbe soll bei $120/124^{\circ}$ sieden. Ann. Chem. Pharm. 188, 55.