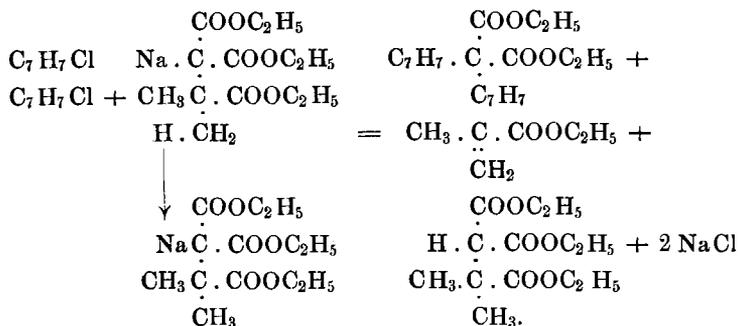


benzylessigsäure nachgewiesen werden. Dagegen war es nicht möglich, zu entscheiden, ob Benzylmethylbernsteinsäure oder Benzylmethylglutarsäure vorhanden war. Jedenfalls konnten sich die Letzteren nur in höchst geringer Menge gebildet haben. In der Voraussetzung, dass die oben angeführte niedrigste Fraction ( $-130^{\circ}$ ) in der That Methacrylsäureester<sup>1)</sup> 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.]

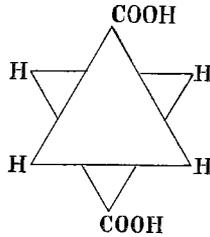
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### Bernsteinsäure.

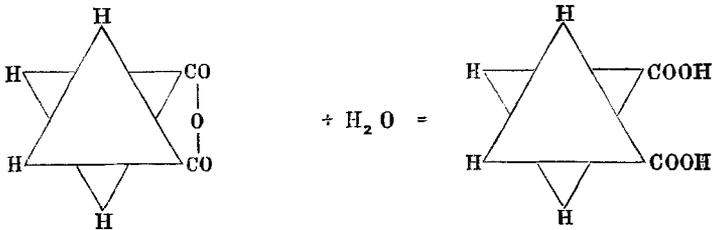
Versuche, eine isomere Bernsteinsäure darzustellen, sind schon früher von Hantzsch mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Trotz Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen gaben sowohl Maleinsäure als Fumarsäure bei der Reduction ein und dieselbe Bernsteinsäure. Meine früher mitgetheilten Umlagerungsversuche 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-

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

man die gewöhnliche Bernsteinsäure in einer bestimmten Lage fixirt ist und diese etwa die Configuration



besitzt, so könnte eine aus dem Anhydrid gewonnene Säure folgendermaassen configurirt sein:



und diese müsste, da die Carboxylgruppen näher bei einander stehen, besser leiten als die gewöhnliche Bernsteinsäure.

Es wurde daher sorgfältig gereinigtes Bernsteinsäureanhydrid (Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ ) genau abgewogen und bei  $+1-2^{\circ}$  in Wasser gelöst. Nach einiger Zeit war in der Kälte klare Lösung erfolgt. Die Bestimmung des Leitvermögens ergab Hrn. P. Walden:

$$\mu_{\infty} = 356 : K = 0.0068.$$

Der Werth ist also vollständig identisch mit dem früher von Ostwald ermittelten:  $K = 0.0067$ .

#### Methylbernsteinsäure und Aethylbernsteinsäure.

Dieselbe war bisher nur in einer Modification bekannt, welche bei  $112^{\circ}$  schmolz. Umlagerungsversuche hatten keinen Erfolg. Es war aber anderen Forschern und mir selbst wiederholt aufgefallen, dass die auf verschiedenen Wegen dargestellte Säure anfangs niedriger schmolz, dass dagegen die einmal geschmolzene Säure den oben angegebenen Schmelzpunkt besass. Ich stellte mir nun im Hinblick auf die Möglichkeit, dass vielleicht eine zweite — niedriger schmelzende — Methylbernsteinsäure existire, welche sehr leicht in die bekannte übergehe, grössere Mengen auf zwei Wegen dar:

- I. Durch Erhitzen der Propenyltricarbonsäure.
- II. Durch Verseifung des Propenyltricarbonsäureesters mit Salzsäure.

Im ersten Falle waren die für die Anhydridbildung günstigeren Versuchsbedingungen gegeben, im zweiten die Bedingungen, bei welchen die geometrisch isomeren symmetrisch bisubstituirten Bernsteinsäuren die Para-Modification zu liefern pflegen.

Da bei den zuletzt genannten Säuren durch Erhitzen mit Wasser unter Druck die Antimodification in die Paramodification übergeht, bei der Monomethylbernsteinsäure möglicherweise schon beim Kochen mit Wasser im offenen Gefäss ein ähnlicher Uebergang stattfinden konnte, so vermied ich Wasser als Krystallisationsmittel und verwendete zur Reinigung der farblosen rohen Säure lediglich Benzol und Chloroform. Durch ein systematisches Verfahren wurden im Ganzen 20 Fractionen erhalten, von denen die schwerer lösliche bei 112° schmolz, während die in den ersten Auskochenungen enthaltenen Antheile zwischen 103 und 106° schmolzen. Die Bestimmung des Leitvermögens ergab jedoch für beide Partien nahezu identische Werthe, und es konnte schliesslich durch weiter getriebenes Umkrystallisiren auch der Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Antheile mehr und mehr erhöht werden, so dass an die Existenz einer zweiten Methylbernsteinsäure nicht gedacht werden kann.

Dieselbe mühselige Arbeit führte ich auch mit grösseren Mengen der Aethylbernsteinsäure durch, gelangte jedoch zu einem völlig analogen Resultat.

Bei letzterer Säure machte ich noch einen weitem Versuch. Ich liess nämlich die bis zum Schmelzen (98°) erhitze Säure fractionirt erstarren: aber der Schmelzpunkt und das Leitvermögen der verschiedenen Antheile waren identisch.

#### as. Dimethylbernsteinsäure.

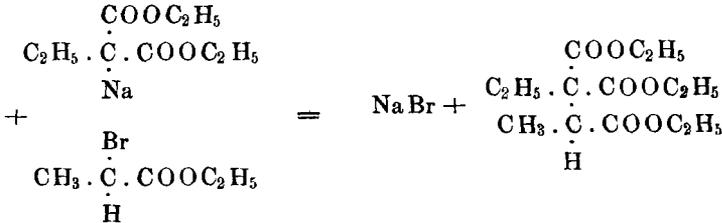
Den Rest des früher<sup>1)</sup> erwähnten, niedrigschmelzenden Productes, welches ein stärkeres Leitvermögen als die gewöhnliche asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) zeigte, titrirte ich mit  $\frac{n}{10}$  Barytlösung, um eine eventuelle Beimengung von dreibasischer Säure zu ermitteln. Auf die genommene Menge wurden verbraucht 16.2 ccm  $\frac{n}{10}$  Ba(OH)<sub>2</sub>, während die Theorie 16.8 ccm verlangte, so dass danach keine dreibasische Säure als Beimengung angenommen werden kann, sondern vielleicht eine einbasische Säure mit niedrigem Schmelzpunkt und höherem Leitvermögen ( $\alpha$ -Oxyisobuttersäure?) beigemischt war.

#### s. Aethylmethylbernsteinsäure.

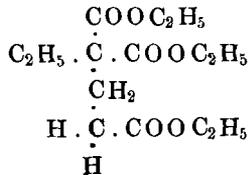
Um zu erfahren, ob nur der  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester oder auch der  $\alpha$ -Brompropionsäureester als Nebenproducte Glutarsäurederivate

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3406.

bei der Einwirkung auf substituierte Malonsäureester lieferten, habe ich den Aethylpropenyltricarbonsäureester noch einmal in grösserer Menge dargestellt und dabei die Ingredienzien von vornherein möglichst heiss aufeinander wirken lassen.



eventuell hätte entstehen können:



und hieraus hätte nach dem Verseifen und Abspalten von Kohlensäure sich  $\alpha$ -Aethylglutarsäure bilden müssen:

Ausbeuten aus je 23 g Natrium: <sup>1)</sup>

bei mittlerer Temperatur:		in der Hitze zusammengebracht:	
260—270°	5.5 g	11 g	
270—280°	29.8 g	12 g	
280—290°	76.7 g	41 g	Bar. = 770 mm
290—295°	—	21 g	

Da der event. entstandene Aethylcarboxylglutarsäureester in der höchst siedenden Fraction vorhanden sein musste, wurde diese getrennt verseift und diese Säure wie üblich isolirt. Bei der Rectification zeigte es sich jedoch, dass keine Spur von Aethylglutarsäure entstanden war. Dieselbe hätte bei ungefähr 280° sieden müssen.

Erhalten:

bis 230°	Wasser mit 1.2 g	öiligen Anhydriden,
230—240° :	2.2 g	klares Oel,
240—250° :	6.0 g	» »
250—255° :	1.3 g	» »
oberhalb 255° :	—	—

Da aus den übergangenen Anhydriden beide geometrisch isomeren Aethylmethylbernsteinsäuren gewonnen werden konnten, ist

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XXII, 648; daselbst ist durch einen Druckfehler der Siedepunkt 272.8° statt 282.8° angegeben, ferner fehlt bei No. XV die Fraction: 282—284°, 11 g.

der Beweis erbracht, dass auch hier, wie früher bei der *s*-Dimethylbernsteinsäure beobachtet, die Anhydride nahezu gleiche Siedepunkte besitzen und der Uebergang der Para- in die Mesoform beim Destilliren kein vollständiger ist.

*s*-Diäthylbernsteinsäuren.

Auch bei der Darstellung grösserer Mengen dieser Säuren ergab es sich, dass keine Glutarsäure daneben entstanden war. Die Rectification der Anhydride ergab folgendes Bild:

230—245°: 14.1 g	bei 759 mm, Thermometer bis 50° im Dampf.
245—250°: 53.2 g	
250—255°: 73.5 g	

Oberhalb 255° ging kein Tropfen mehr über. Siedepunkte waren bei 246° und 252° zu beobachten. Da aus dem destillirten Anhydrid sowohl die Para- als die Antisäure gewonnen wurde, ist der Beweis erbracht, dass die geometrisch isomeren Anhydride sehr nahe liegende Siedepunkte besitzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Parasäure haben wir die Umlagerung der Antisäure mit Wasser durchgeführt, indem wir die einzelnen Portionen im Autoclaven erhitzen. Trotz Abänderung der Temperatur (und damit des Druckes, welcher bis auf 50 Atmosphären erhöht wurde) lagerte sich immer nur ein Theil und zwar circa 33 pCt. der niedrig schmelzenden Säure in die höher schmelzende um.

Da das Morphinsalz dieser letzteren Säure das am besten krystallisirende war, wurden grössere Mengen dargestellt, um durch fractionirte Krystallisation zu Derivaten der optisch activen Säure zu gelangen.

Ich führe folgende zwei Versuchsreihen an:

Je 50 g der Paradiäthylbernsteinsäure wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und in der Hitze mit 87.1 g fein gepulvertem Morphin versetzt; dasselbe ging fast vollständig in Lösung. Portion I wurde rasch in der Hitze filtrirt, Portion II etwas länger im Kochen erhalten. Aus dem Filtrate wurden dann durch rechtzeitiges Filtriren die anderen Fractionen gewonnen:

	I.	II.
Rückstand beim Filtriren in der Hitze	11.7 g	63.0 g
a) aus dem Filtrat beim Erkalten . . .	15.9 g	28.0 g
b) » » » » Kühlen . . .	20.4 g	6.6 g
c) » » » » » . . .	28.2 g	14.0 g
d) » » » » längeren Stehen	32.2 g	6.4 g
e) » » » » Verdampfen . .	11.2 g	4.0 g
	<hr/> 119.6 g	<hr/> 122.0 g

Die einzelnen Fractionen wurden dann mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure erwärmt und die fest werdende Krystallmasse mit Aether ausgezogen. Dabei blieb das salzsaure Morphin ungelöst, während die Aetherlösung die Diäthylbernsteinsäure enthielt. Die Schmelzpunkte sämmtlicher isolirten Säureantheile waren dieselben und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren der Säure aus Wasser dasselbe Intervall wie das Ausgangsmaterial. Die Verluste an Säure waren bei dieser Art der Aufarbeitung nur sehr gering. Die einzelnen Fractionen zeigten in einem sehr empfindlichen Polarisationsapparat keine Drehung.

Da mit möglichst concentrirten Lösungen der Säure sowohl in Alkohol als in Natronhydrat gearbeitet wurde, so hätte die Drehung sich nicht der Beobachtung entziehen können.

Die Salze der Antisäure mit Morphin, Strychnin, Brucin, Cinchonin und Chinidin krystallisiren verhältnissmässig zu schlecht, als das man dieselben zur Spaltung hätte benutzen können.

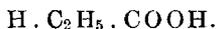
Eine Portion der Parasäure war mit den erforderlichen Nährsalzen und eingesätem *Penicillium glaucum* ein Jahr lang stehen geblieben. Das *Penicillium* hatte es aber nur bis zur Bildung von sogenanntem Hungermycel gebracht, und die ursprüngliche inactive Säure konnte quantitativ wieder gewonnen werden.

Fragt man sich nun, warum die nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartende Spaltung nicht eintritt, so kann der Grund wohl aus folgenden Betrachtungen abgeleitet werden.

Ich habe früher schon darauf hingewiesen, dass die Spaltung inactiver Säuren nur dann gelungen ist, wenn das oder die asymmetrischen Kohlenstoffatome ausser  $\text{COOH} : \text{OH}$  oder  $\text{NH}_2$  in Combination mit den Alkylgruppen enthalten. Beruht nun das Drehungsvermögen auf dem specifischen Unterschied der am asymmetrischen Kohlenstoffatom angelagerten Reste, so ist es klar, dass z. B. in der Combination:



dieser Unterschied grösser sein wird, als in



Ist daher für die Diäthylbernsteinsäure schon ein geringeres Drehungsvermögen als für die Weinsäure zu erwarten, so wird auch der Unterschied in der Löslichkeit der Salze mit activen Basen geringer sein, als bei den Weinsäuren und folglich die Trennung durch fractionirte Krystallisation weit schwieriger eintreten oder bei den zur Zeit bekannten Methoden überhaupt nicht zu erreichen sein. Zur eventuellen Lösung dieses Problems müsste daher für Aethyl eine Gruppe eingeführt werden, welche in ihrem Charakter vom Wasserstoff mehr differirte. Nach den seitherigen Anschauungen könnte man

sich veranlasst sehen, hierzu die Benzylgruppe auszuwählen, da dieselbe seither für »negativer« als Aethyl angenommen wurde. Dieser anderweitig constatirte Unterschied zwischen den beiden Gruppen verschwindet jedoch in den mehrfach substituirtten Bernsteinsäuren mehr und mehr, sodass, zumal auch die Alkaloidsalze der benzylirten Säuren schlechter krystallisiren, von der Verfolgung dieser Versuche abgesehen wurde.

Gelegentlich der Versuche, die geometrisch isomeren inactiven Bernsteinsäuren durch Pilzculturen in active Derivate zu spalten, wurden mehrere Beobachtungen gemacht, welche ich Hrn. Dr. B. Meyer dahier verdanke und die ich an dieser Stelle im Auszug mittheilen will.

Die Nährsalze waren:

A. $K_3PO_4$ : 49.2 pCt.	B. Erbsenasche mit Phosphorsäure neutralisirt.
$MgSO_4$ : 56.2 »	
$CaSO_4$ : 4.6 »	
C. $NH_4NO_3$ : 65.79 pCt.	D. $NH_4.H_2PO_4$ : 52.6 pCt.
$KH_2PO_4$ : 26.25 »	$K.H_2PO_4$ : 45.2 »
$MgSO_4$ : 5.26 »	$MgSO_4$ : 1.49 »
$CaCl_2$ : 2.63 »	$CaCl_2$ : 0.7 »
E. $PO_4HK_2$ : 35.0 pCt.	
$MgSO_4$ : 32.5 »	
$CaSO_4$ : 32.5 »	

In Lösung waren für *Penicillium glaucum*:

Paradiäthylbernsteinsaures Ammon:

0.556 pCt.	Salzgemisch A: 1.156 pCt.	} nach 39 Tagen: minimale Vegetation.	
0.17 »	» A: 0.36 »		
0.19 »	» A: 0.4 »		
0.16 »	» A: 0.32 »		
0.15 »	» A: 0.3 »		
0.13 »	» A: 0.26 »		
0.07 »	» A: 0.14 »		
0.556 »	» B: 0.4 »		47 Tage: keine Vegetat.
0.556 »	» A: 1.54 »		mit 2 pCt. essigs. Ammon.
0.19 »	» A: 0.4 »		» 0.7 » » »

Nach 34 Tagen reiche Vegetation, wobei jedoch die Bernsteinsäure unverändert blieb. Nach dieser Zeit zur Hälfte verdünnt, inficirt: reiche Vegetation, nach 10 Tagen alkalische Reaction; nach im Ganzen 98 Tagen: keine Veränderung der Diäthylbernsteinsäure.

Anti-s-Diäthylbernsteinsäure. Ammon:

0.52 pCt.	Salzgemisch: C: 0.9 pCt.	} 60 Tage: minimale Vegetation.
0.61 »	» C: 0.9 »	
0.46 »	» D: 0.04 »	} 163 Tage minimale Vegetat.
1.76 »	» E: 1.54 »	
1.76 »	» B: 0.4 »	} 47 Tage: minimale Vegetation.
0.78 »	» B: 0.18 »	
0.3 »	» B: 0.09 »	+ 1.6 pCt. essigs. Ammon. 0.87 » » »

Während 61 Tage: starke Vegetation. Nach 47 Tagen Stillstand des Wachstums; die Bernsteinsäure war unverändert. Es hatte also die Vegetation nur auf Kosten des essigsäuren Ammons stattgefunden.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche zusammengestellt, welche ausgeführt wurden, um zu erfahren, ob sich ein Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution der organischen Säuren und ihrer Ernährungstüchtigkeit auffinden liesse.

Sämmtliche Kolben enthielten bei Beendigung dieser Versuche noch sauer reagierende Lösung.

Die Lösungen waren, nicht sterilisirt, mit Reinkulturen von *Penicillium glaucum* inficirt: andere Vegetationen als die dieses Pilzes fanden nicht statt.

In allen Kolben, bei welchen eine geringe, sehr geringe oder minimale Vegetation vermerkt ist, war dieselbe zu klein, um eine merkliche Umsetzung der organischen Substanz vermuthen zu lassen.

Säure	Gehalt an Säure	Salzgemisch	Tage	Vegetation
Bernsteinsäure . . . . .	1.85 pCt.	D 0.185 pCt.	163	} stark; Fructification.
Methylbernsteinsäure . . . . .	5.3 »	D 0.53 »	—	
Aethylbernsteinsäure . . . . .	1.4 »	C 0.9 »	60	
asymm. Dimethylbernsteinsäure . . . . .	1.7 »	D 0.17 »	163	} gering; Fructification.
Anti - Dimethylbernsteinsäure . . . . .	1.9 »	D 0.19 »	—	
Para - Dimethylbernsteinsäure . . . . .	2.35 »	D 0.23 »	—	
Para - Dimethylbernsteinsäure . . . . .	0.63 »	D 0.06 »	—	sehr gering.
Para - Dimethylbernsteinsäure . . . . .	2.5 »	D 0.025 »	140	ger.; Fructification.
Antidiäthylbernsteinsäure	1.26 »	D 0.12 »	163	} minimal.
Paradiäthylbernsteinsäure	0.46 »	D 0.04 »	—	
Paraäthylmethylbernsteinsäure . . . . .	1.04 »	D 0.1 »	—	

Säure	Gehalt an Säure	Salzgemisch	Tage	Vegetation
Mesoäthylmethylbernsteinsäure . . . . .	2.1 »	D 0.21 »	—	sehr gering.
Benzylbernsteinsäure . . . . .	0.19 »	D 0.2 »	—	} minimal.
<i>p</i> -Methylbernsteinsäure . . . . .	0.32 »	D 0.3 »	132	
Mesomethylbernsteinsäure . . . . .	0.44 »	D 0.04 »	163	
Mesobenzyläthylbernsteinsäure . . . . .	0.36 »	D 0.03 »	—	keine.
Parabenzyläthylbernsteinsäure . . . . .	0.2 »	D 0.02 »	—	minimal.
s. Dimethylglutarsäure aus Bromisobuttersäure-ester . . . . .	2.1 »	D 0.2 »	101	minimal.
s. Dimethylglutarsäure aus Methylenjodid . . . . .	1.5 »	D 0.06 »	—	sehr gering.
Para-Aethylmethylglutarsäure . . . . .	1.5 »	D 0.1 »	163	sehr gering.
Meso-Aethylmethylglutarsäure . . . . .	2.3 »	D 0.2 »	—	minimal.
Malonsäure . . . . .	2.2 »	D 0.2 »	163	stk.; Fructification.
Dibenzylmalonsäure . . . . .	1.8 »	D 0.18 »	101	keine.
Citraconsäure . . . . .	2.1 »	D 0.21 »	163	keine.
Mesaconsäure . . . . .	2.03 »	D 0.2 »	—	keine.
Camphorsäure . . . . .	0.56 »	D 0.05 »	—	stk.; Fructification.
Oxyisobuttersäure . . . . .	2.2 »	D 0.2 »	—	gering.

Hieraus geht hervor, dass nur die Säuren einfachster Constitution: Bernsteinsäure, Methyl- und Aethylbernsteinsäure, Malonsäure, ernährungstüchtig sind, die Substitutionsproducte jedoch diese Eigenschaft verlieren. Versuche, grosse Mengen der Methyl- und Aethylbernsteinsäure durch Pilzculturen zu spalten, sind im Gange.

In der Bernsteinsäurereihe liegen nunmehr 28 Glieder einer Gruppe vor, welche von der Muttersubstanz durch Einföhrung von Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl, Phenyl, Allyl und Tetracycl sich ableiten lassen.

Eine vergleichende Zusammenstellung des Einflusses dieser Radicale auf das Leitvermögen wird Hr. Walden demnächst an anderer Stelle geben. Für seine eifrigen Bemühungen gebührt ihm aber schon an dieser Stelle mein bester Dank.

In Bezug auf die Löslichkeit hat sich ergeben, dass dieselbe durch die Häufung gleicher Gruppen oder durch die zunehmende Grösse der letzteren so beeinflusst wird, dass die Trisubstitute folgendes Bild aufweisen:

Trimethyl	in Wasser leicht löslich.
Aethyl-dimethyl	» 17° 1: 27 Theilen
Propyl	» 17° 1: 230 »
Benzyl	» 25° 1: ca. 500 »

Die Diphenylbernsteinsäuren sind schliesslich fast ganz unlöslich.

Die Vergleichung der Krystallsysteme hat vorläufig keine Beziehungen zur Constitution ergeben.

### Schmelzpunkte.

In der folgenden Tabelle sind die substituirtten Bernsteinsäuren nach dem Schmelzpunkt geordnet. Wo ein grösseres Schmelzpunktsintervall beobachtet worden ist, oder wo je nach der Art des Erhitzens der Schmelzpunkt bald höher, bald etwas tiefer gefunden ist, ist nur die höhere Zahl berücksichtigt worden.

Schmp.	Substituenten	
84°	CH <sub>3</sub> ; H; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H	(Mesoform).
91°	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> ; H; H; H	
94°	CH <sub>2</sub> :CH.CH <sub>2</sub> ; H; H; H	
98°	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> ; H; H; H	
112°	CH <sub>3</sub> ; H; H; H	
114°	CH <sub>3</sub> >CH; H; H; H	
115°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H	} Meso- bezw. Anti-Form.
120°	CH <sub>3</sub> ; H; CH <sub>3</sub> ; H	
123°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ; H	
128°	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H	
138°	CH <sub>3</sub> ; H; C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ; H	
139—141°	CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; H; H CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; H CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ; H CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ; H	
154°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ; H	} Para-Form.
156°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ; H	
160°	CH <sub>3</sub> ; H; C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ; H	
167.5°	CH <sub>3</sub> ; H; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H	
192°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; H	
197°	CH <sub>3</sub> ; H; CH <sub>3</sub> ; H	
200°	CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub>	

Es kämen hierzu noch die Tetradecylbernsteinsäure (Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ )<sup>1)</sup>, die Monobenzylbernsteinsäure (Schmelzpunkt  $161^{\circ}$ ), die Bernsteinsäure selbst (Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ ) und die beiden symmetrischen Diphenylbernsteinsäuren (Schmelzpunkt  $222$  bzw.  $229^{\circ}$ ). Sieht man von diesen ab, so ist unverkennbar, dass der Typus der Säuren den grössten Einfluss auf die Höhe des Schmelzpunktes ausübt. Nur die Mesoäthylmethylbernsteinsäure mit dem von Zelinsky angegebenen Schmelzpunkt  $84^{\circ}$  fällt aus der Gesetzmässigkeit heraus. Sonst bilden I. die Monosubstituenten eine geschlossene Gruppe ( $91-114^{\circ}$ ); dann folgen II. die symmetrischen bisubstituirten der Anti- bzw. Mesoform ( $115-138^{\circ}$ ); hierauf III. die asymmetrischen Dimethyl- und sämtliche Trisubstitute mit nahezu gleichem Schmelzpunkt ( $139-141^{\circ}$ ); endlich IV. die parasymmetrisch disubstituirten ( $154-197^{\circ}$ ) und zuletzt die Tetramethylbernsteinsäure.

Innerhalb dieser vier Gruppen zeigt sich die auch anderweitig beobachtete Thatsache, dass in den vergleichbaren Fällen im Allgemeinen Benzyl- und Methylderivate höher schmelzen als die Aethylverbindungen.

Bei dem Abschluss meiner Versuche in der Bernsteinsäuregruppe muss ich noch mit freudiger Anerkennung und bestem Dank der werthvollen Hilfe gedenken, welche mir von meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. N. Mintz, G. Ludwig und A. Tigerstedt geworden ist.

#### 184. C. A. Bischoff: Theoretische Ergebnisse der Studien in der Bernsteinsäuregruppe<sup>2)</sup>.

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

Nach dem zweiten van't Hoff'schen Satz sind zwei Kohlenstoffatome, welche mit einander durch einfache Bindung verbunden sind, um die als Axe gedachte einfache Bindung frei drehbar. Während bis vor Kurzem alle beobachteten Isomeriefälle die Giltigkeit dieses Satzes erwiesen haben, wurde vor einiger Zeit von V. Meyer und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2355.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XVIII, 1202; XX, 2988; XXI, 2089—2111; XXII, 389, 1812—1822, 3179; XXIII, 620—665, 1464, 1937—1967, 3395—3410.