

216. Ludwig Knorr und Fritz Haber: Ueber die Constitution des Diacetbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 10. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

I. Theoretischer Theil.

Die Frage nach der Constitution des Diacetbernsteinsäureesters steht im engen Zusammenhang mit der viel discutirten Frage nach der Acetessigesterformel.

Wir haben die früheren Arbeiten¹⁾ des Einen von uns über den Diacetbernsteinsäureester fortgesetzt in der Erwartung, dadurch auch die Acetessigesterfrage zu fördern.

Zunächst wollen wir die Gesichtspunkte vorausschicken, welche die Richtung unserer Arbeit bestimmten.

Die α -alkyilirten Acetessigester; zu denen der Diacetbernsteinsäureester gehört, können bekanntlich aufgefasst werden entweder als Ketonsäureester,



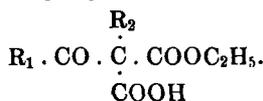
oder als Ester ungesättigter Alkoholsäuren,



oder aber man kann mit Laar annehmen, dass dieser Körperklasse gleichzeitig beide Formeln zukommen, welche dann als Schwingungsphasen der intramolecularen Atombewegung anzusehen sind.

Wir wollen die theoretischen Consequenzen dieser drei Annahmen ziehen.

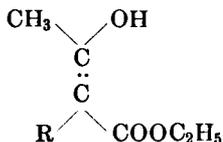
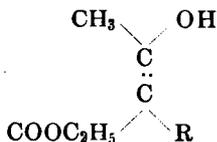
1. Sind die substituirten Acetessigester dauernd Ketonsäureester, so enthalten sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und müssen dementsprechend in die activen Componenten spaltbar sein. Gelänge diese Spaltung, so wären die Ketonformeln damit endgültig bewiesen. Der Versuch einer solchen Spaltung ist unseres Wissens bis jetzt nicht gemacht worden. Besonders interessant wäre die Gewinnung von activen Alkylacetylmalonestersäuren der Formel



Durch Kohlensäureabspaltung müssten solche Verbindungen, wenn dem Acetessigester die Ketonformel zukommt, active α -Alkylacetessigester liefern.

2. Sind die α -alkyilirten Acetessigester dagegen dauernd ungesättigte Alkohole, so müssen sie in den zwei geometrisch-isomeren Formen

¹⁾ Diese Berichte 17, 299, 2863; 18, 1558; 19, 46; 22, 146, 153, 158; 168, 2100 und Ann. d. Chem. 236, 290.

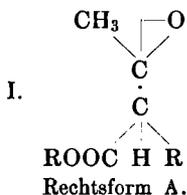


aufzutreten können.

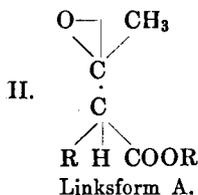
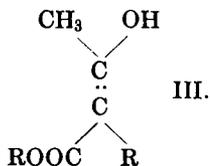
3. Trifft Laar's Hypothese für diese Körperklasse zu, so würde man vier Oscillationsgrenzphasen anzunehmen haben: die linksdrehende und rechtsdrehende Ketonform und die fumaröide und maleinöide Oxycrotonsäureform.

Aus dem Modell lässt sich leicht ersehen, dass jede der beiden Ketonformen I und II durch Oscillation in jede der beiden Alkoholformen übergehen kann und umgekehrt, sodass keine dauernd bestehen kann. Folgende Bilder mögen das klar machen:

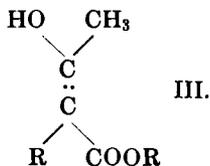
1. Gruppe:



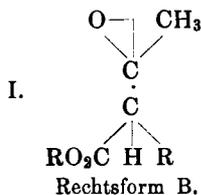
gibt



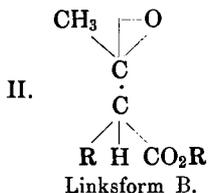
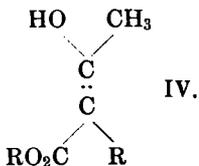
gibt ebenfalls



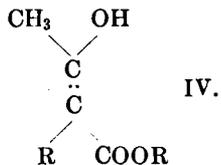
2. Gruppe:



gibt



gibt ebenfalls

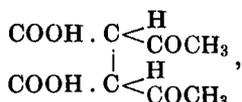


Die Geschwindigkeit der Atombewegung in derartigen tautomeren Verbindungen muss jedenfalls im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit so gross sein, dass man ohne Fehler annehmen kann, ein derartiges Molekül werde sich bei seinen Reactionen so verhalten, als ob ihm gleichzeitig alle 4 Formen I, II, III und IV zukämen und es wird bei Eintritt eines substituierenden Restes an Stelle des labilen Wasserstoffatoms lediglich von dem mehr positiven oder negativen Charakter des Restes abhängen, ob derselbe am Kohlenstoff oder am Sauerstoff fixirt wird. Es ist klar, dass eine derartige tautomere Verbindung keine optische Activität und sehr wahrscheinlich auch keine Isomerie¹⁾ zeigen kann.

Theorie des Diacetbernsteinsäureesters.

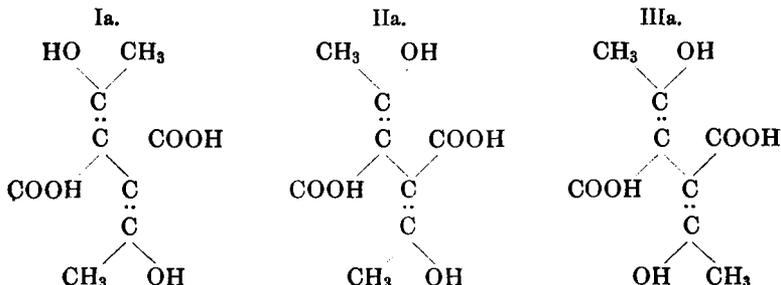
Bei dem Diacetbernsteinsäureester resp. der Diacetbernsteinsäure liegen die Verhältnisse noch etwas complicirter.

1. Kommt dieser Säure die Ketonformel zu



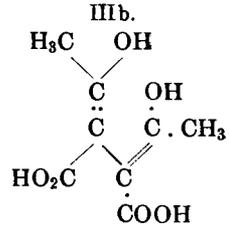
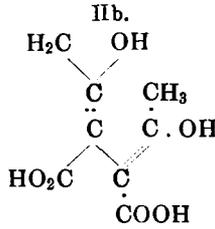
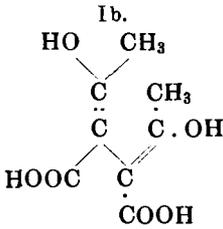
so muss sie die Isomerieverhältnisse der Weinsäuren zeigen.

2. Ist dagegen die Diacetbernsteinsäure dauernd eine zweifach ungesättigte Alkoholsäure, so muss sie in folgenden drei stereoisomeren Formen auftreten können:

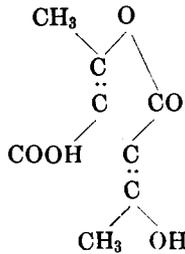


oder wenn man die eine Molekülhälfte um die = C — C = -Axe um 180° gedreht denkt:

¹⁾ Isomere Formen wären nur für den Fall denkbar, dass in den Keton-configurationen in Folge der Oscillationen die Drehung um die $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ -Axe aufgehoben sein sollte, sodass ein Uebergang der Rechts- und Linksformen A in die Rechts und Linksformen B nicht spontan stattfände. Es könnten dann die 1. und 2. Oscillationsgruppe isomere Verbindungen darstellen, die indessen mit Leichtigkeit in einander überführbar sein müssten.

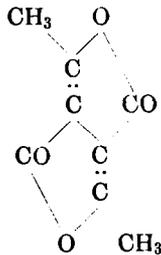


Diese drei Isomeren müssten sich, wie die Betrachtung der Formeln sofort erkennen lässt, scharf unterscheiden durch ihre verschiedene Fähigkeit resp. Unfähigkeit, in γ -Lactone und Carbopyrotritar-säure überzugehen. Während I weder der Lacton- noch der Furfuranbildung fähig ist wird II ein Monolacton der Formel

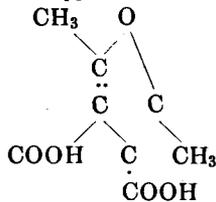


zu bilden vermögen.

Von III würde sich ein Dilacton der Formel



ableiten. III muss aber in der Configuration IIIb auch befähigt sein, ein Furfuranderivat, die Carbopyrotritar-säure zu liefern.



3. Betrachtet man die Diacetbernsteinsäure endlich als tautomere Verbindung im Sinne von Laar's Hypothese, so müssen ihr 6 Grenzphasen der intramolekularen Atombewegung zugeschrieben werden.

Die eben angeführten drei Carbinolformen und die Rechts-, Links- und Mesoform der Ketonformel würden ähnlich, wie dies oben für die α -alkyilirten Acetessigester entwickelt worden ist, durch Oscillation in einander übergeben können.

Die Gewinnung von optisch-activen Diacetbernsteinsäuren resp. Diacetbernsteinsäureestern wäre in diesem Falle ausgeschlossen.

Die Existenz isomerer Diacetbernsteinsäuren wäre theoretisch nach dem oben in der Anmerkung Ausgeführten zwar denkbar, aber unwahrscheinlich.

Wir waren bemüht, aus dem bereits vorliegenden, von dem Einen von uns früher gewonnenen, experimentellen Material und durch neue Versuche eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen.

Experimenteller Theil ¹⁾.

Nebenproducte bei der Darstellung des Diacetbernsteinsäureesters.

Die Darstellung des Diacetbernsteinsäureesters geschieht nach den Erfahrungen des Einen von uns am zweckmässigsten in folgender Weise. In einer geräumigen Standflasche werden 23 Th. Natriumdraht mit 2 L absolutem, über Natrium getrocknetem Aether übergossen und dazu 130 Th. Acetessigester gegeben. Der abdestillirende Aether wird von Zeit zu Zeit in die Flasche zurückgegossen.

Es bildet sich ein dicker Brei von Natracetessigester. Um die letzten Antheile Natrium in Reaction zu bringen, ist es nöthig, die Masse häufig kräftig durchzuschütteln.

Ist alles Natrium verschwunden, so werden 110 g Jod in absolut ätherischer Lösung in kleinen Portionen unter gutem Schütteln zugefügt.

Die jetzt dünnflüssige Emulsion wird mit Wasser, das etwas Schwefligesäure oder Natriumthiosulfat enthält, geschüttelt.

Die abgehobene Aetherschicht hinterlässt beim Wegdampfen des Aethers einen öligen Rückstand, der zu einem steifen Krystallbrei erstarrt.

Die Krystalle werden durch Absaugen, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt.

Die Ausbeute an reinem Diacetbernsteinsäureester ist wechselnd. Sie beträgt durchschnittlich 40 pCt. der Theorie, wenn man sich mit den drei ersten Krystallisationen des Esters begnügt. Erhebliche

¹⁾ Einige der im Folgenden beschriebenen Versuche sind von Knorr und Scheidt bereits vor längerer Zeit ausgeführt worden. Es wird an den betreffenden Stellen der Antheil des Hrn. Max Scheidt hervorgehoben werden (cf. M. Scheidt, inauguraldiss., Würzburg 1887).

Mengen bleiben in der Mutterlauge. Der Ester zeigt auch nach mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt ¹⁾.

Schmp. des aus Alkohol krystallisirten Esters . . .	85—88°
» » » Eisessig » » . . .	86—89°

Die Mutterlauge des festen Esters stellt einen rothbraunen Syrup dar, der, wie die sorgfältige Untersuchung gezeigt hat, im Wesentlichen aus einem Gemenge von Acetessigester mit Diacetbernsteinsäureester besteht.

Bei einem Versuch, bei dem 130 g Acetessigester 23 g Natrium und 110 g Jod zur Verwendung kamen und bei dem die ätherische Lösung des Reactionsproductes zur Vermeidung secundärer Reactionen nur mit Wasser, nicht mit schwefliger Säure ²⁾ ausgeschüttelt wurde, betrug die Ausbeute an Diacetbernsteinsäureester (3 Krystallisationen) rund 50 g, die Menge der öligen Mutterlauge rund 60 g.

Die Mutterlauge enthielt ca. 7 g eines in Alkali unlöslichen dicken Oeles, das nach dem Ergebniss der Verseifung keinen Carbopyrotritorsäurediäthylester enthält und dessen Natur wir nicht aufgeklärt haben. Die Hauptmasse ist in Alkali löslich und liefert bei der fractionirten Destillation 4 Producte: Acetessigester, Carbopyrotritorsäurediäthylester, Pyrotritorsäureester und Isocarbopyrotritorsäureester, die mit aller Schärfe identificirt werden konnten. Die letzten drei Körper fehlen, wie durch besondere Versuche mit Sicherheit festgestellt werden konnte, in der ursprünglichen Mutterlauge. Sie verdanken ihre Entstehung also der Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters, der bei der Destillation bekanntlich diese 3 Producte erzeugt.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen liefert also keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester neben dem bei 85—89° schmelzenden Diacetbernsteinsäureester isomere Ester ertstehen.

Versuche zur Zerlegung des Diacetbernsteinsäureesters in isomere Ester und active Componenten.

Diacetbernsteinsäureester vom Schmp. ca. 85° (einmal umkrystallisirter Ester) wurde aus alkoholischer Lösung durch Wasser fractionirt gefällt. Es wurden so drei Fractionen erhalten, die durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn weiter in je zwei Theile zerlegt wurden. Die 3 Haupt- und 6 Unterfractionen zeigten gleiche Krystallform ³⁾ und nur geringe Abweichungen im Schmelzpunkt. Sie schmolzen un-

¹⁾ cf. M. Scheidt, Inaug.-Diss., Würzburg 1887, S. 22, und Nef, Ann. d. Chem. 266, 88.

²⁾ Bei anderen Versuchen, bei denen die ätherische Lösung des Reactionsproductes mit schwefliger Säure zur Entfernung freien Jods ausgeschüttelt worden war, konnte Carbopyrotritorsäurediäthylester in der Mutterlauge des Diacetbernsteinsäureesters nachgewiesen werden.

³⁾ s. Nef, Ann. d. Chem. 266, 88.

scharf um ca. 85° in dem Intervall von 82—89°. Dies Resultat macht es unwahrscheinlich, dass die Substanz ein Gemenge von isomeren Estern darstellt.

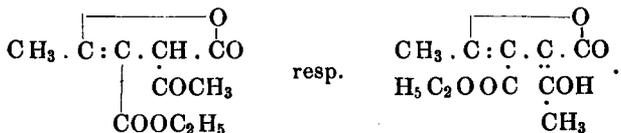
Salze mit activen Basen bildet der Diacetbernsteinsäureester nicht. Wir versuchten deshalb, optisch-activen Ester durch Einwirkung von *Penicillium glaucum*, *Potritis cynerea* und *Saccharomyces ellipsoideus* auf die wässrige Aufschwemmung des inactiven Esters, der bei den *Saccharomyces*-culturen etwas Alkohol zugesetzt war, zu gewinnen. Als Nährsalze kamen theils Hefenaschen-, theils Cigarrenaschenabsud zur Anwendung. Einzelnen Culturen wurde etwas steriler Fleischextract zugesetzt, um ein kräftiges Wachsthum der Organismen zunächst hervorzurufen.

Bei keinem dieser Versuche konnte die Bildung optisch-activer Substanzen beobachtet werden. Freilich war keine Aufzehrung des Esters durch die Pilze sicher zu bemerken¹⁾, sodass unsere negativen Resultate nicht als Beweis gegen die racemische Natur des Diacetbernsteinsäureesters angesehen werden können.

Ein unzweideutiges Resultat lieferten dagegen die später zu beschreibenden Spaltungsversuche mit der Isocarbopyrotritisäure.

Umwandlung des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

Wie früher bereits mitgetheilt, spaltet Diacetbernsteinsäureester beim Erhitzen Alkohol ab unter Bildung des Isocarbopyrotritisäureesters der Formel $C_{10}H_{12}O_5$, der sich bei näherer Untersuchung als γ -Lacton der Diacetbernsteinestersäure erwiesen hat.



Daneben entsteht je nach den Versuchsbedingungen in grösserer oder kleinerer Menge ein öliges in Alkalien unlösliches Nebenproduct, das als ein Gemenge von Carbopyrotritisäurediäthylester und Pyrotritisäureester erkannt wurde²⁾. Die beiden Ester wurden durch fractionirte Destillation getrennt und durch die Analyse und den Schmelzpunkt der durch Verseifung daraus gewonnenen Säuren identificirt.

¹⁾ Beobachtungen nach dieser Richtung wurden für *Penicillium glaucum* sowohl mikroskopisch mit der feuchten Kammer als makroskopisch durch mehrwöchentliche Beobachtung scharfrandig geschnittener Flecken einer *Penicillium*-Decke angestellt, die auf mit Hefenaschenabsud befeuchtetem Diacetbernsteinsäureester im Thermostaten lagen. Wir wurden bei diesen Versuchen durch Hrn. Prof. M. Büsgen in freundlichster Weise unterstützt, wofür wir demselben unseren herzlichsten Dank aussprechen.

²⁾ s. M. Scheidt, l. c.

Das Mengenverhältniss der Reactionsproducte schwankt erheblich bei veränderten Versuchsbedingungen ¹⁾. Unreiner oder feuchter Diacetbernsteinsäureester liefert schlechte Ausbeute an Isocarbopyrotritisäureester. Auch ist es unvortheilhaft, grössere Mengen Diacetbernsteinsäureester auf einmal zu verarbeiten. Es wird im Folgenden gezeigt werden, dass Alkohol bei 180° den Isocarbopyrotritisäureester in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt. Beim Erhitzen grösserer Mengen Diacetbernsteinsäureester kann wahrscheinlich der Alkohol nicht rasch genug abdestilliren; es findet vorübergehend Rückbildung des Esters und in Folge dessen vermehrte Erzeugung von Furfuranderivaten in der Nebenreaction statt. Ganz reiner und trockner Diacetbernsteinsäureester muss etwa 20 Minuten auf 210—230° erhitzt werden, um vollständig umgewandelt zu werden. Die Ausbeute beträgt bei Verarbeitung von Mengen bis zu 25 g 80 pCt. der Theorie. Die Trennung des Esters von den mitentstandenen Furfuranderivaten gelingt leicht durch Ausschütteln der Lösung in kalter verdünnter Natronlauge mit Aether.

Darstellung des Isocarbopyrotritisäureesters ¹⁾ aus Diacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali.

Erwärmt man Diacetbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali (enth. 1 Molekül Kaliumäthylat) auf dem Wasserbade, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung des Kalisalzes des Isocarbopyrotritisäureesters.

Der aus dem Kalisalz befreite Ester zeigt den Schmp. 110°. Die Ausbeute beträgt unter den angegebenen Bedingungen 40—45 pCt. der Theorie. Als Nebenproduct entsteht viel Kaliumcarbonat, weitere Nebenproducte blieben unberücksichtigt.

Umwandlung des Isocarbopyrotritisäureesters in Diacetbernsteinsäureester durch Alkohol bei höherer Temperatur. ¹⁾

Erhitzt man die alkoholische Lösung des Isocarbopyrotritisäureesters 1—2 Stunden auf 180° so hinterlässt der Alkohol beim Verdunsten eine ölige, rasch erstarrende Substanz, die aus Aether und Eisessig umkrystallisirt unscharf bei 88—89° schmilzt und die Zusammensetzung des Diacetbernsteinsäureesters zeigt.

Analyse: Ber. für C₁₂H₁₆O₆.

	Procente: C	55.81,	H	6.98.
Gef.	»	» 55.91,	»	6.98.

Constitution der Isocarbopyrotritisäure ²⁾.

Der eine von uns hat früher unentschieden gelassen, ob die Isocarbopyrotritisäure als γ -Lacton der Diacetbernsteinsäure oder als Pentamethylenderivat aufzufassen sei.

¹⁾ M. Scheidt, l. c.

²⁾ Man vergleiche W. Wislicenus diese Berichte 22, 889—890.

Wir suchten diese Frage durch ein genaueres Studium der Salze zu entscheiden.

Die Analyse dieser Salze berechtigt uns zu der Annahme, dass die Isocarbopyrotritisäure entsprechend der Lactonformel beim Erhitzen mit Alkalilauge aufgespalten wird unter Bildung von Salzen einer Diacetbernsteinsäure, welche aber in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern spontan in ihr Monolacton¹⁾, die Isocarbopyrotritisäure, übergeht.



Die Alkalisalze der Diacetbernsteinsäure werden in folgender Weise bereitet: die Isocarbopyrotritisäure wird ca. eine Minute lang mit starker Alkalilauge gekocht. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die abgepressten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei stets eine geringe Abspaltung von Alkalicarbonat zu bemerken ist.

¹⁾ Der Isocarbopyrotritisäureester ist entsprechend als Lacton der Diacetbernsteinestersäure anzusehen. Es ist uns indessen nicht gelungen die Salze dieser Estersäure rein darzustellen. Die kalt bereiteten Salze stehen ihrer Zusammensetzung nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{M}_1$ näher als der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{M}_1$, der Ester vermag danach ohne Aufspaltung der Lactongruppe Salze zu bilden, die den Acetessigestersalzen analog constituirt sind.

Die Aufspaltung des Lactonringes durch Erwärmen mit Alkalien scheint nicht ohne gleichzeitige Verseifung der Estergruppe zu gelingen. Die Analyse weist darauf hin, dass die von uns kalt bereiteten und aus Methylalkohol umkrystallisirten Präparate in der Mehrzahl Gemenge von Salzen der Diacetbernsteinestersäure und ihres Lactons waren. Damit steht die Beobachtung im Einklang, dass der Ester aus seiner Lösung in Alkalien durch andauern-des Einleiten von Kohlensäure nur theilweise, durch Mineralsäure vollständig ausgefällt werden kann.

Analysen der Natriumsalze:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}$ Proc.: C 51,28, H 4,70, Na 9,8.

» » $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Na}$ » » 47,65, » 5,16, » 9,17.

Gef. » » 51,17, 50,80, 50,30, 49,8, 49,91, 49,7, 49,23, 46,28.

» » H 5,58, 5,54, 4,81, 5,15, 5,11, 5,16, 5,33, 4,64.

» » Na 9,66, 9,20, 9,12.

Analyse der Kalisalze:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{K}$ Procente: C 48,0, H 4,4, K 15,6.

» » $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{K}$ » » 44,78, » 4,85, » 14,56.

Gef. » » 47,87, 47,33, 46,65, 46,62, 46,44.

» » H 4,6, 4,43, 4,8, 4,75.

» » K 15,61, 15,58.

Das Natronsalz stellt glänzende weisse Schuppen, das Kalisalz Nadelchen dar.

Die Salze geben weder im Vacuum noch bei 100° Wasser ab.

Beim Stehen an der Luft färben sie sich allmählich, rascher beim Erhitzen, gelb und enthalten dann Alkalicarbonat.

Analyse des Natriumsalzes:

Ber. für $C_8H_8O_6Na_2$:	Procente C 39.02,	H 3.2,	Na 18.7.
» » $C_8H_8O_5Na_2$:	» » 42.10,	» 2.63,	» 20.15.
Gef. » »	» 38.3, 38.1,	» 3.9, 3.5,	» 18.71.

Analyse des Kalisalzes:

Ber. für $C_8H_8O_6K_2$:	Procente C 34.5,	H 2.9,	K 28.05.
» » $C_8H_6O_5K_2$:	» » 36.9,	» 2.7,	» 30.0.
Gef. » »	» 34.0.	» 2.9,	» 28.3.

Die Salze der Diacetbernsteinsäure zerfallen beim Kochen ihrer wässrigen Lösung ebenso wie die Isocarbopyrotritisäure¹⁾ unter Bildung von Acetylacton.

Die hypothetische Diacetbernsteinsäure ist also charakterisirt durch ihre Neigung, ein Monolacton zu bilden, und durch die leichte Spaltbarkeit in Kohlensäure und Acetylacton. Sie weicht in ihrem Verhalten also ganz wesentlich von der Diacetbernsteinsäure ab, welche der eine von uns früher²⁾ aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Verseifen mit conc. Natronlauge gewonnen hat.

Jene Säure zeigte keine Neigung zur Lactonbildung, erwies sich beständig gegen kochendes Wasser, zersetzte sich um ca. 160° unter Gasentwicklung und gab mit Eisenchlorid keine Farbenreaction³⁾.

Die Diacetbernsteinsäure scheint demnach in zwei isomeren Formen aufzutreten, von denen die unbeständige, die wir in der Folge als β -Diacetbernsteinsäure bezeichnen wollen, nur in Form der Salze und des Monolactons gefasst werden konnte.

Neben dieser Isomerie scheint uns die Thatsache besonders bemerkenswerth, dass das Monolacton der β -Diacetbernsteinsäure keine Neigung zeigt in ein Dilacton überzugehen, was nach dem Verhalten gesättigter Lactonsäuren zu erwarten war⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 22, 164.

²⁾ Diese Berichte 22, 171.

³⁾ Bei der theoretischen Bedeutung dieser Isomerie hielten wir es für nöthig die früheren Versuche zu controlliren. Wir konnten die früheren Beobachtungen Knorr's in allen Punkten bestätigen. Aus 40 g Diacetbernsteinsäureester erhielten wir bei einem nach den früheren Angaben angestellten Versuch 5 g reine α -Diacetbernsteinsäure vom Schmp. ca. 160°. Die erneute Analyse bestätigte die Formel $C_8H_{10}O_6$. Die reine Säure wird durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Carbopyrotritisäure verwandelt. Dieser wichtige Versuch war früher nur mit der rohen Säure angestellt worden.

⁴⁾ Fittig und Hjelt, Ann. d. Chem. 216, 65.

Weder beim Erhitzen des Monolactons noch beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure konnten wir ein Dilacton gewinnen.

Beim Erhitzen wird wie früher gezeigt¹⁾, Kohlensäure abgespalten. Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, verwandelt sich die Isocarbopyrotritisäure glatt in Carbopyrotritisäure.

Andere wasserentziehende Mittel (Chlorzink, Phosphorpentoxyd) bleiben bei mässiger Wärme ohne Einwirkung und veranlassen bei hoher Temperatur Verharzung.

Ein Versuch die Isocarbopyrotritisäure in optisch-active Componenten zu spalten

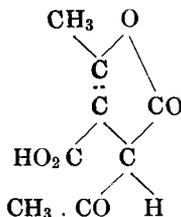
führte zu einem negativen Resultat. Wir stellten unter Benutzung der von Liebermann²⁾ gemachten Erfahrungen das Strychninsalz der Isocarbopyrotritisäure in einer Reihe von Fractionen dar.

Unsere Präparate zeigten alle gleiche Krystallform (Nadelgruppen), schmolzen gleichzeitig bei 227—228° und waren nach der Formel $C_8H_8O_5$ Str zusammengesetzt.

Analyse: Ber. Procente: N 5.4,
Gef. » » 5.34.

Die aus den verschiedenen Fractionen in Freiheit gesetzte Säure erwies sich in alkoholischer Lösung stets als inactiv.

Dies Resultat spricht gegen die oben unter I discutierte Annahme der Ketonnatur der Isocarbopyrotritisäure



Anhang.

Einige weitere mit dem Isocarbopyrotritisäureester angestellte Versuche, welche keine besondere Bedeutung für die Constitutionsfrage des Diacetbernsteinsäureesters gewonnen haben, wollen wir ganz kurz als Anhang registriren.

Das *Moleculargewicht* des Esters, nach der Gefrierpunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt, wurde 198 und 200 gefunden; ber. für $C_{10}H_{12}O_5$ 212.

Brom wird von dem Ester in Schwefelkohlenstoff nicht addirt.

Beim Eintragen des Esters in reines Brom bei 0° entweicht nach kurzer Zeit viel Bromwasserstoff und es resultirt nach dem Ver-

1) Diese Berichte 22, 165.

2) Diese Berichte 26, 247.

den Dunsten des Broms im Vacuum ein *Dibromsubstitutionsproduct* der Formel $C_{10}H_{10}Br_2O_5$, das in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol in glänzenden Schuppen vom Schmp. 122° anschießt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2O_5$.

Procente: C 32.43, H 2.8, Br 43.24.

Gef. » » 31.95, 32.54, » 2.88, 2.85, » 43.2, 43.4.

Rothe, rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 verwandelt den Ester in ein *Nitroderivat* von der Formel $C_{10}H_{11}O_5NO_2$ und dem Schmp. $58-59^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}O_5NO_2$.

Procente: C 46.69, H 4.28, N 5.45.

Gef. » » 46.89, » 4.39, » 5.7.

Die gleiche Substanz resultirt in guter Ausbeute, wenn gasförmige salpetrige Säure in eine ätherische Suspension des Esters geleitet wird. Binnen 10 bis 15 Minuten tritt Lösung ein. Der durch gelöste salpetrige Säure tiefgrün gefärbte Aether wird in der Kälte verdunstet. Der Rückstand ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein.

Die Nitroverbindung löst sich mit gelbrother Farbe unter gleichzeitiger Zersetzung in Alkali.

Zum Vergleich wurde auch der *Diacetbernsteinsäureäther* mit rauchender Salpetersäure und in ätherischer Aufschwemmung mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Es konnte in beiden Fällen eine alkaliunlösliche, feste Verbindung vom Schmp. 55° isolirt werden, die in farblosen, centimeterlangen plattigen Säulen aus Alkohol anschießt.

Die Analyse deutet auf die Formel $C_9H_{11}NO_5$.

Analyse: Ber. $C_9H_{11}NO_5$.

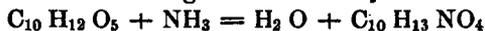
Procente: C 50.70, H 5.2, N 6.5.

Gef. » » 50.50, » 5.5, » 6.6.

Die Substanz zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

Durch Einwirkung von *Ammoniak*¹⁾ auf Isocarbopyrotritisäureester entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Producte.

Beim Erwärmen des Esters mit essigsäurem Ammoniak in Eisessiglösung resultirte eine Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt, bei $220-221^\circ$ schmilzt, die Fichtenspahnreaction der Pyrrole nicht zeigt und nach dem Ergebniss der Analyse nach der Gleichung



entstanden zu sein scheint.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO_4$.

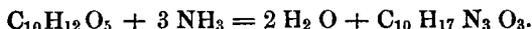
Procente: C 56.87, H 6.16, N 6.63.

Gef. » » 56.53, » 5.94, » 6.65.

¹⁾ M. Scheidt, l. c.

Bei der Einwirkung von conc. wässrigem Ammoniak in der Kälte entsteht aus dem Isocarbopyrotritar-säureester eine Verbindung, welche aus Wasser umkrystallisirt, bei 260° unter Zersetzung schmilzt.

Sie zeigt die Pyrrolreaction nicht, ist löslich in Alkali und entwickelt mit Natronlauge erwärmt Ammoniak. Die Analyse deutet auf folgenden Reactionsverlauf



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$.

Procente: C 52.86, H 7.48, N 18.5.

Gef. » » 52.59, « 7.57, » 18.44.

Unsymmetrisches *Diphenylhydrazin* reagirt mit Isocarbopyrotritar-säureester beim Kochen in Eisessiglösung unter Bildung einer Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 187° darstellt. Die Ergebnisse der Analyse lassen nicht entscheiden, ob das erwartete Dihydrazon-hydrazid der Diacetbernsteinsäure vorliegt.

$\text{N}_2 \text{C}_{12} \text{H}_{10}$

Analyse: Ber. für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CON}_2\text{H} \text{C}_{12} \text{H}_{10}. \end{array}$

$\text{N}_2 \text{C}_{12} \text{H}_{10}$

Procente: C 75.82, H 6.05, N 11.54.

Gef. » » 75.08, 74.79, 74.7, 74.81, 74.52.

» » H 6.0, 6.3, 6.3, 6.2, 6.3.

» » N 12.4, 12.3, 12.1.

Die Verbindung wird von Alkali und conc. Salzsäure weder in der Kälte, noch bei kurzem Kochen verändert.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich farblos und zeigt auf Zusatz von conc. Salpetersäure zu dieser Lösung eine königsblaue Färbung, die rasch durch Grün in Schmutziggelb übergeht.

Angefügt sei hier schliesslich die wiederholt bestätigte Beobachtung, dass sowohl die Carbopyrotritar-säure als ihr Ester und ihr niedrig schmelzendes Destillationsproduct beim längeren Aufbewahren unter Abgabe von Essigsäure zerfliessen.

Diese freiwillige Zersetzung tritt um so langsamer ein, je reiner und trockner die Präparate sind.

Discussion des experimentellen Materials.

Die theoretisch wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten über den Diacetbernsteinsäureester lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Bei der Behandlung des Natracetessigesters mit Jod entsteht nur ein Diacetbernsteinsäureester.

2. Die Diacetbernsteinsäure tritt in zwei isomeren Formen auf. Die beständige Form (α -Säure) entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester beim Verseifen mit kalter conc. Natronlauge.

Die unbeständige Form (β -Säure) kann nur in Form der Salze und des Monolactons (Isocarbopyrotritsäure) gefasst werden.

Der Ester dieses Monolactons (Lacton der Diacetbernsteinsäure) entsteht beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters neben Furfuranderivaten und beim Verseifen desselben mit alkoholischem Kali.

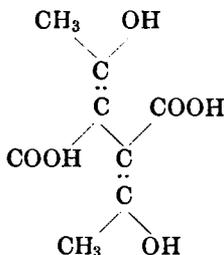
3. Sowohl α -Diacetbernsteinsäure als auch das Lacton der β -Säure werden durch conc. Schwefelsäure in Carbopyrotritsäure (Dimethylfurfurandicarbonsäure) verwandelt.

4. Durch Erhitzen mit Alkohol wird der Lactonsäureester der β -Säure in Diacetbernsteinsäureester zurückverwandelt.

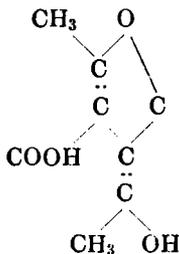
5. Das Lacton der β -Diacetbernsteinsäure lässt sich nicht in optisch-active Componenten spalten.

6. Von allen genannten Producten liefert nur der Diacetbernsteinsäureester mit Ammoniak und primären Aminen glatt Pyrrol-derivate.

Diese Resultate machen es überaus wahrscheinlich, dass die unbeständige β -Diacetbernsteinsäure die Configuration

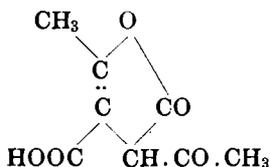


(cf. Theor. Theil, Hypothese 2, Formel II) besitzt. Diese Formel erklärt die Fähigkeit der Säure, spontan in das Monolacton, die Isocarbopyrotritsäure, überzugehen



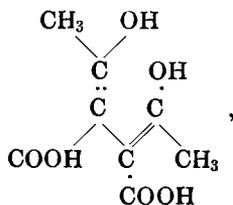
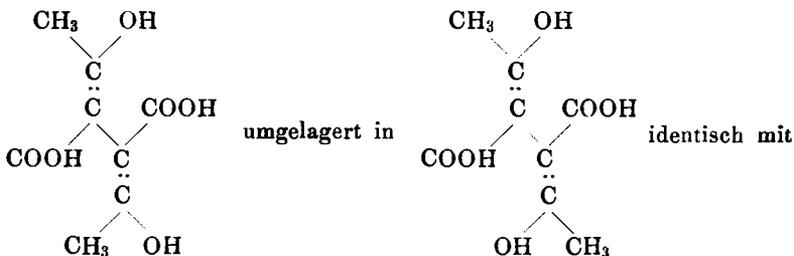
1) Ebenso bilden Isocarbopyrotritsäureester und Diacetbernsteinsäureester mit conc. Schwefelsäure Ester der Carbopyrotritsäure.

und die Unfähigkeit zur spontanen Dilactonbildung. Sie erklärt weiter die Einheitlichkeit des Strychninsalzes, mit der die Concurrrenzformel der Isocarbopyrotritorsäure,

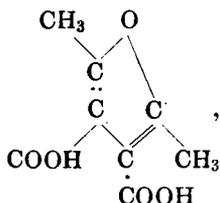


unvereinbar ist.

Die Umwandlung der Isocarbopyrotritorsäure in die Carbopyrotritorsäure in der Wärme ist so zu erklären, dass die β -Diacetbernsteinsäure durch Schwefelsäure umgelagert wird in die γ -Configuration (cf. Theor. Theil, Hypothese 2, Formel III)



welche leicht Carbopyrotritorsäure,

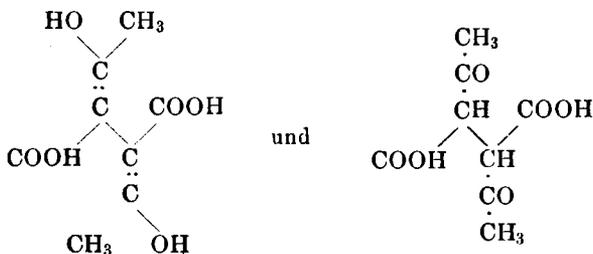


bilden kann.

Die γ -Configuration müsste auch zur Bildung eines Dilactons befähigt sein.

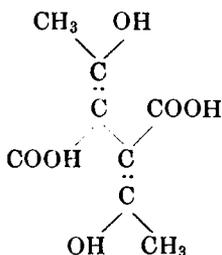
Bei der grossen Tendenz zur Bildung des Furfuranringes würde das Ausbleiben der Dilactonbildung indessen nicht befremden können.

Für die isomere beständige α -Diacetbernsteinsäure bleibt die Wahl zwischen den Formeln



(Theor. Theil, Hyp. 2, Formel I.) (Theor. Theil, Hypothese 1.)

Im ersten Fall wäre sie mit der β -Säure stereoisomer, im zweiten strukturisomer. Beide Formeln illustriren die Unfähigkeit zur spontanen Lactonbildung. Bei der Umwandlung in Carbopyrotritarsäure ist ebenfalls Umlagerung in die Configuration (γ -Configuration)



anzunehmen.

Die Ketonformel würde eine Structurisomerie der beiden Diacetbernsteinsäuren der Art voraussetzen, wie sie von Claisen für die beiden Formen des Tribenzoylmethans¹⁾, des Dibenzoylacetons und des Formylphenylessigäthers angenommen wird.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten wird vielleicht durch den Versuch der Spaltung der α -Diacetbernsteinsäure in active Componenten zu treffen sein.

Ueber die Configuration des Diacetbernsteinsäureesters lässt sich aus dem vorliegenden Material eine bestimmte Vorstellung mit Sicherheit nicht ableiten. Es lassen sich aus dem Diacetbernsteinsäureester unter gewissen Verhältnissen, wie gezeigt worden ist, Derivate von ungesättigter Configuration, wie z. B. Isocarbopyrotritarsäure und Furfurankörper gewinnen. Es erscheint uns aber auf keinen Fall erlaubt, die Vorstellungen über eines dieser Derivate sofort auf den Diacetbernsteinsäureester zu übertragen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 27, 114.

²⁾ Noch weniger lassen sich aus den Ergebnissen bei den Diacetbernsteinsäuren Schlüsse auf die Formel des Acetessigesters ziehen.

Wir betrachten unsere Versuche über den Diacetbernsteinsäureester deshalb nicht für abgeschlossen.

Zu dieser ersten Mittheilung sehen wir uns durch den Umstand veranlasst, dass die veränderte Lebensstellung des Einen von uns (Haber) uns an der gemeinschaftlichen Fortsetzung der Arbeit hindert. Die Untersuchung wird von dem andern von uns weitergeführt und auf den Dibenzoylbernsteinsäureester und den Aethylbernsteinsäureester ausgedehnt werden.

217. L. Knorr und M. Scheidt¹⁾: Notiz über das Verhalten des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Erhitzen.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das eigenthümliche Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters beim Erhitzen, wobei unter Austritt von Alkohol Isocarboxyprotritisäureester²⁾ entsteht, gab uns Veranlassung, den Dibenzoylbernsteinsäureester³⁾ in gleicher Richtung zu untersuchen.

Wir stellten diesen Ester aus dem Benzoylessigester nach dem Verfahren dar, das sich bei der Bereitung des Diacetbernsteinsäureesters⁴⁾ aus Acetessigester bewährt hat.

Erhitzt man den Dibenzoylbernsteinsäureester auf 270—290°, so destillirt Alkohol ab.

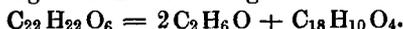
Die Reactionsmasse scheidet beim Auskochen mit Alkohol einen gelben, in hübschen Nadeln krystallisirenden Körper aus, der sich am besten aus Acetessigester umkrystallisiren lässt. Schmp. 288—289°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}O_4$.

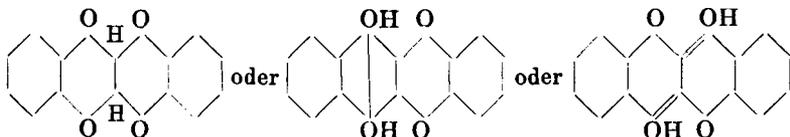
Procente: C 74,48, H 3,44.

Gef. » » 74,29, » 3,48.

Die Verbindung entsteht demzufolge nach der Gleichung:



Ihr Verhalten lässt vermuthen, dass sie ein chinonartiges Derivat eines noch unbekanntes Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{14}$ darstellt und vielleicht eine der Formeln



besitzt.

¹⁾ Man vergleiche M. Scheidt, Inauguraldissertation Würzburg 1889.

²⁾ Diese Berichte 22, 158.

³⁾ v. Baeyer und Perkin jun., diese Berichte 17, 59.

⁴⁾ Man vergleiche die vorhergehende Mittheilung von Knorr und Haber.