

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

X. Abhandlung:

Über Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung

von

Rud. Wegscheider, k. M. k. Akad., und Josef Hecht.

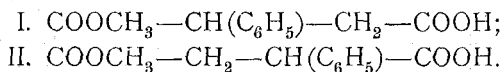
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

I. Theoretischer Teil.¹

Um die Untersuchung unsymmetrischer Dicarbonsäuren auch auf Säuren auszudehnen, deren Carboxyle an eine offene Kohlenstoffkette gebunden sind, habe ich Herrn Hecht veranlaßt, die Veresterung der Phenylbernsteinsäure zu untersuchen. Seine im folgenden mitgeteilten Versuche haben zur Gewinnung zweier Methylestersäuren mit den Schmelzpunkten 92 und 102° geführt. Die beiden möglichen Konstitutionsformeln sind:



Da die Phenylgruppe negativierend wirkt und zwar von der α -Stellung aus stärker als von der β -Stellung, ist in der Estersäure von der Formel I das stärkere Carboxyl verestert.

¹ Von R. Wegscheider.

Sie ist daher als *a*-Estersäure zu bezeichnen¹ und muß eine schwächere Säure sein als die *b*-Estersäure, der die Formel II zukommt. Behufs Ermittlung der Konstitution habe ich die Leitfähigkeit (in reziproken Ohm) der Estersäuren und zum Vergleich auch die der freien Säure bei 25° C. (Wasserstoffskala) bestimmt. Das verwendete Wasser hatte die Leitfähigkeit $2 \cdot 1 \times 10^{-6}$.

Phenylbernsteinsäure, $\mu_{\infty} = 374$.

<i>v</i> ...	64·19	128·5	257·5	516·2	1035	2076
μ ...	35·83	49·99	68·80	93·11	123·1	159·5
<i>m</i> ...	0·09579	0·1337	0·1840	0·2490	0·3294	0·4266
<i>K</i> ...	0·0158	0·0161	0·0161	0·0160	0·0156	0·0153

Phenylbernstein-*a*-methylestersäure, Schmelzpunkt 102°, $\mu_{\infty} = 374$.

<i>v</i>	510·9	1023	2049
μ	54·58	74·04	96·90
<i>m</i>	0·1459	0·1980	0·2590
<i>K</i>	0·00488	0·00478	0·00442

Phenylbernstein-*b*-methylestersäure, Schmelzpunkt 92°, $\mu_{\infty} = 374$.

<i>v</i>	256·6	514·0	1030	2064
μ	57·44	77·61	102·6	133·8
<i>m</i>	0·1536	0·2075	0·2743	0·3575
<i>K</i>	0·0109	0·0106	0·0101	0·0096

Im folgenden sind die gefundenen Werte der Affinitätskonstanten mit den berechneten² zusammengestellt.

	<i>K</i>	
	Gefunden	Berechnet
Phenylbernsteinsäure	0·0160	0·0155
Phenylbernstein- <i>a</i> -methylestersäure	0·0049	0·0055
Phenylbernstein- <i>b</i> -methylestersäure	0·0109	0·0100

¹ Wegen der Benennung siehe Wegscheider, Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 4329 (1902); 36, 304.

² Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 23, 287 (1902).

Die bei 102° schmelzende Estersäure ist die schwächere Säure und hat daher die Formel der α -Estersäure (Formel I); demgemäß kommt der bei 92° schmelzenden Estersäure die Formel der b -Estersäure (Formel II) zu.

Der Schluß aus der Leitfähigkeit auf die Konstitution kann in diesem Falle wegen der vortrefflichen Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten K -Werten als einwandfrei gelten. Die Konstanten gehorchen auch der von mir¹ aufgestellten Regel, daß die Summe der Konstanten der isomeren Methylestersäuren ungefähr gleich der Konstante der freien zweibasischen Säure ist.

Für die Besprechung der Veresterung der Phenylbernsteinsäure kommt in Betracht, daß ihr stärkeres Carboxyl zugleich wegen der Phenylgruppe in α -Stellung als das der »sterischen Hinderung« stärker unterliegende zu betrachten ist. Demgemäß ist nach den von mir aufgestellten Regeln zu erwarten, daß die Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff als Hauptprodukt b -Estersäure, das Anhydrid mit Methylalkohol sowie der Neutralester bei der Halbverseifung α -Estersäure liefern.

Inwieweit die im folgenden mitgeteilten Versuche mit dieser Erwartung im Einklang stehen, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Bei jedem Versuche wurde nur je eine Estersäure isoliert; daneben blieben erhebliche Mengen von Gemischen übrig, deren Trennung nicht gelang. Unter diesen Umständen ist es nicht sicher, wenn auch immerhin wahrscheinlich, daß die jeweilig isolierte Estersäure das Hauptprodukt der betreffenden Reaktion war; am größten ist diese Wahrscheinlichkeit hinsichtlich der Bildung von b -Estersäure aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff.

Läßt man die erwähnte Wahrscheinlichkeit allgemein gelten, so verlaufen die Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff sowie die Verseifung des Neutralesters der Erwartung gemäß, dagegen nicht die Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid. Wenn die bei letzterem Versuche gewonnene b -Estersäure wirklich das Hauptprodukt

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 158 (1895); 23, 346 (1902).

der Reaktion ist, so liegt hier die erste¹ Ausnahme von der Regel vor, daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf die Anhydride zweibasischer Säuren vorwiegend das stärkere Carboxyl verestert wird.

Wie ich bereits in einem auf der Karlsbader Naturforscherversammlung (1902) gehaltenen Vortrag² erwähnt habe, kann man in dieser (allerdings nicht sichergestellten) Ausnahme einen Grund finden, von einer Annahme abzugehen, welche ich bei Aufstellung meiner Veresterungsregeln der Einfachheit halber gemacht hatte. Meine Untersuchungen an der Hemipinsäure hatten mich zu dem Schlusse geführt,³ daß die Substituenten bei verschiedenen Veresterungsmethoden den Reaktionsverlauf in verschiedener Weise beeinflussen. Das damals vorliegende Material gestattete, diesen Einfluß auf zwei Eigenschaften der Substituenten, nämlich auf ihre negativierende und ihre sterische Wirkung, zurückzuführen und zwar derart, daß bei jedem Reaktionstypus nur das Hervortreten einer dieser beiden Eigenschaften angenommen werden mußte. Ich habe aber bereits betont,⁴ daß letztere Annahme nicht streng richtig ist. Im allgemeinen hängt der Einfluß eines Substituenten auf den Reaktionsverlauf von allen seinen Eigenschaften ab, aber je nach der Natur der Reaktion von den einzelnen Eigenschaften in verschiedenem Grade. Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride ist der negativierende Einfluß der Substituenten in erster Linie maßgebend; damit stehen die meisten Versuchsergebnisse im Einklange. Als Korrektionsglieder kommen aber auch andere Eigenschaften der Substituenten (etwa »sterische« Wirkungen u. a.) in Betracht. Ist nun wie bei der Phenylbernsteinsäure der elektrochemische Einfluß der Substituenten auf die beiden Carboxyle nicht sehr verschieden,

¹ Ob auch das Verhalten der Anhydride der Itakonsäure (Anschütz und Drugman, Berichte der Deutschen chem. Ges., 30, 2651 [1897]) und substituierter Itakonsäuren (Stobbe, Mitteilung auf der Karlsbader Naturforscherversammlung, 1902) eine Ausnahme bildet, läßt sich nicht sagen; die Leitfähigkeiten der betreffenden Estersäuren sind noch nicht gemessen.

² Kurzes Referat: Österr. Chemikerzeitung, 5, 486 (1. November 1902).

³ Monatshefte für Chemie, 16, 148 (1895).

⁴ Österr. Chemikerzeitung, 4, 6 (1. Jänner 1901).

so kann der Einfluß anderer Eigenschaften überwiegen. Hiedurch werden Abweichungen von jenen Regeln bewirkt, die auf der Annahme fußen, es komme nur je eine Eigenschaft der Substituenten in Betracht. Auf diese Verhältnisse werde ich erst nach Abschluß einiger einschlägiger Arbeiten näher eingehen.

Ebenso wie in der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle hat auch die Einwirkung von Methylalkohol auf die Phenylbernsteinsäure bei Gegenwart und Abwesenheit von Mineralsäuren dieselbe Estersäure ergeben.

Die Einwirkung von Natriummethylat auf das Anhydrid bei möglichstem Wasserabschluß unterschied sich qualitativ nicht von der des Methylalkohols. Ob wie bei der Hemipinsäure¹ ein quantitativer Unterschied auftritt, läßt sich nicht sagen.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz hat wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit zu keinem Ergebnisse geführt.

II. Experimenteller Teil.²

Darstellung der Phenylbernsteinsäure.

Unter den zur Gewinnung von Phenylbernsteinsäure angegebenen Methoden³ erschien die von Bredt und Kallen insbesondere zur Darstellung größerer Mengen am geeignetsten. Da es mir lediglich um die Gewinnung dieser Säure zu tun war, verzichtete ich auf die Isolierung des phenylcyanpropionsauren Kaliums und behandelte das Reaktionsprodukt von Benzalmalonsäureester und Cyankalium direkt mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge. Nachdem vollständige Verseifung eingetreten war, wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft und der Rückstand im Soxhletapparate mit Äther extrahiert. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 418 (1897).

² Von Josef Hecht.

³ Rügheimer, Berichte der Deutschen chem. Ges., 14, 428 (1881); Spiegel, Lieb. Ann., 219, 30 (1883); Volhard und Henke, ebendort, 282, 83 (1894); Bredt und Kallen, ebendort, 293, 342 (1896).

Rohprodukt wurde zur Entfernung der in bedeutender Menge entstandenen Zimmtsäure mit Benzol abermals im Soxhlet-apparat extrahiert. Nach dem Kochen mit Tierkohle und einmaliger Umkrystallisation aus Wasser erhielt ich die Phenylbernsteinsäure rein, vom konstanten Schmelzpunkt 167° . Aus 180 g Benzalmalonsäureester erhielt ich 100 g reine Phenylbernsteinsäure, das sind 71% der theoretischen Menge.

Die Verbrennung ergab für 0.2076 g Säure 0.4705 g CO_2 und 0.1024 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$</u>	<u>Gefunden</u>
C.	61.83	61.81
H.	5.19	5.52

Anhydrid der Phenylbernsteinsäure.

Dasselbe ist von Spiegel,¹ Alexander² und Bredt und Kallen³ beschrieben worden. Die beiden ersteren gewinnen es durch Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt. Spiegel gibt für sein Produkt (durch Umkrystallisation aus Äther gereinigt) den Schmelzpunkt 40 bis 50° an. Alexander laugt erst mit Chloroform aus, krystallisiert aus Äther um und findet den Schmelzpunkt 53 bis 54° . Bredt und Kallen destillieren die Säure im Vakuum. Das erstarrte Destillat wird pulverisiert, mit Petroläther ausgelaugt und daraus umkrystallisiert. Das so erhaltene Anhydrid zeigt nach ihrer Angabe den Schmelzpunkt 150° . Der Schmelzpunkt Spiegels wird von ihnen als Irrtum bezeichnet.

Meine Untersuchungen ergaben, daß das Anhydrid in zwei Modifikationen mit den Schmelzpunkten 53 und 150° krystallisiert.

Ich gewann das Anhydrid durch Destillation der Säure im Vakuum. Bei 16 mm Druck und 215° Badtemperatur destillierte

¹ Liebig's Annalen der Chemie, 219, 32 (1883).

² Ebendort, 258, 75 (1890).

³ Ebendort, 293, 347 (1896).

es konstant bei 196° (Thermometer bis 50° im Dampf). Nach einigen Stunden erstarrt, zeigte es den Schmelzpunkt 53 bis 115° . Ein in gleicher Weise vorbereitetes, aber zirka 8 Tage altes Produkt schmolz zwischen 132 und 150° . Aus beiden erhielt ich durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther schöne, meßbare Prismen vom Schmelzpunkt 53 bis 54° . Nach mehrmonatlichem Liegen bei Zimmertemperatur gingen Proben des niedrig schmelzenden Produktes vollständig in solches vom Schmelzpunkt 150° über und konnten durch Umkrystallisieren aus Äther sofort wieder in ersteres überführt werden. Kurzes Verreiben der bei 53° schmelzenden Substanz mit geringen Mengen des hochschmelzenden unreinen Anhydrids bewirkte keine Überführung in die hochschmelzende Form. Im geschlossenen Gefäße längere Zeit bei 100° gehalten, setzten sich in der geschmolzenen Substanz Krystalle an. Nach dem Erstarren bei Zimmertemperatur zeigte die Masse den Schmelzpunkt 53 bis 120° . Im Laufe von 14 Tagen erhielt ich so folgende stets steigende Schmelzpunkte: 48 bis 130° , 47 bis 150° , zuletzt 130 bis 150° .¹ Diese unscharf schmelzenden Gemische ergaben beim Umkrystallisieren aus Äther stets reines Anhydrid vom Schmelzpunkt 53 bis 54° . Ebenso wie aus Äther immer die niedrig schmelzende Form erhalten wurde, erhielt ich auch beim Umkrystallisieren höher schmelzender Proben aus niedrig siedendem Petroläther winzig kleine Nadelchen vom Schmelzpunkt 53° . Beim Umkrystallisieren der Substanz vom Schmelzpunkt 53° aus wasserfreiem Benzol, in dem sie nur sehr wenig löslich ist, erhielt ich den Schmelzpunkt 53 bis 110° . Ich wendete nun, um Krystallisation bei höherer Temperatur zu erzielen, Xylol an. Ich stellte eine gesättigte Lösung des Anhydrids in siedendem Xylol her und ließ krystallisieren, wobei ich die Temperatur nicht unter 100° sinken ließ. Das so erhaltene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 150° . Durch Verdunsten der Mutterlauge bei Zimmertemperatur erhielt ich reines Anhydrid vom Schmelzpunkt 53° . Eine Probe der reinen hochschmelzenden Substanz vom Schmelzpunkt 150° zeigte

¹ Diese Verhältnisse sollen gelegentlich noch näher untersucht werden. Wegscheider.

nach dem Schmelzen und Wiedererstarren im Kapillarröhrchen bei nochmaligem Erhitzen den scharfen Schmelzpunkt 53 bis 54°.

Die hoch schmelzende Form ist in dem Temperaturintervall von 15° (Zimmertemperatur) bis 150° (Schmelzpunkt), wie es scheint, die stabile; wenigstens wurde bei und oberhalb der Zimmertemperatur kein Anzeichen eines Umwandelungspunktes bemerkt. Es liegt also Monotropie vor, falls nicht etwa ein Umwandelungspunkt bei tieferer Temperatur existiert.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der niedrig schmelzenden Form ist bei Zimmertemperatur in festem Zustande auch bei Gegenwart der hoch schmelzenden Form sehr gering und auch bei 100° nicht sehr groß.

Aus den niedrig siedenden Lösungsmitteln Äther und Petroläther krystallisierte bei meinen Versuchen immer die niedrig schmelzende Form. Daß Bredt aus Petroläther die Modifikation vom Schmelzpunkt 150° erhielt, erklärt sich vielleicht durch Anwendung eines hoch siedenden Petroläthers. Daß die Krystallisationstemperatur in erster Linie die Natur der entstehenden Krystalle bedingt, scheint aus dem erwähnten Versuche mit Xylol hervorzugehen, aus dem ja bei hoher Temperatur die hoch schmelzende, bei Zimmertemperatur die niedrig schmelzende Form krystallisiert.

Herr Hofrat Prof. V. v. Lang hatte die Güte, die Krystallform des bei 53° schmelzenden Phenylbernsteinsäureanhydrids zu untersuchen, und teilt darüber folgendes mit:

»Krystallsystem monoklinisch.

$$a:b:c = 0.9086:1:1.0546, \quad ac = 93^\circ 42'.$$

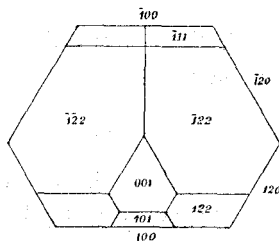
Beobachtete Formen 100, 010, 001, 110, 120, 101, 122, $\bar{1}11$, $\bar{1}22$.

$$\left\{ \begin{array}{lll} \bar{1}00:001 = 93^\circ 42' & *93^\circ 42' \\ 001:101 = 47 \quad 8 & 47 \quad 16 \\ 101:100 = 39 \quad 10 & 39 \quad 32 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{lll} 100:110 = 41 \quad 14 & *41 \quad 14 \\ 100:120 = 60 \quad 18 & 60 \quad 16 \end{array} \right.$$

}	$100 : 122 = 65^\circ 39'$		
	$122 : \bar{1}22 = 44 \quad 14$		
}	$\bar{1}22 : \bar{1}11 = 17 \quad 40$		
	$\bar{1}11 : \bar{1}00 = 52 \quad 27$	$52^\circ 5'$	
}	$\bar{1}00 : \bar{1}22 = 70 \quad 7$	$69 \quad 58$	
	$010 : 122 = 49 \quad 26$		
}	$010 : \bar{1}22 = 46 \quad 52$		
	$\bar{1}22 : \bar{1}22 = 86 \quad 16$	$85 \quad 50$	
}	$010 : \bar{1}11 = 55 \quad 31$		
	$001 : 122 = 48 \quad 57$	$49 \quad 2$	
}	$122 : 120 = 39 \quad 13$		
	$001 : \bar{1}\bar{2}2 = 50 \quad 32$		
}	$\bar{1}\bar{2}2 : \bar{1}\bar{2}0 = 41 \quad 18$		
	$001 : \bar{1}11 = 59 \quad 3$		
}	$\bar{1}11 : \bar{1}10 = 33 \quad 44$		
	$122 : 110 = 42 \quad 23$		
}	$\bar{1}22 : \bar{1}10 = 45 \quad 22$	$44 \quad 52$	

Die vorherrschenden Flächen sind 100, 210, 110, 010, 001, 122, $\bar{1}22$, welche meist gleichmäßig entwickelt sind. An manchen Krystallen ist die Fläche 100 stark ausgebildet, wodurch dieselben plattenförmig werden. Auf dieser Fläche sieht man auch am Rande eine optische Achse; die Ebene der optischen Achse ist also parallel der Symmetrieebene.



Beistehende Figur gibt eine Projektion auf eine zur *Z*-Achse senkrechte Ebene.«

Phenylbernsteinsäureimid.

Um die Konstitution der weiter unten beschriebenen Estersäuren nachzuweisen, wollte ich über die Aminsäuren zu der von Bredt und Kallen¹ beschriebenen Phenylcyanpropionsäure gelangen. Da hiebei das Imid als unerwünschtes

¹ Liebigs Annalen der Chemie, 293, 345 (1896).

Reaktionsprodukt auftreten konnte, wollte ich vorher seine Eigenschaften kennen lernen und stellte es daher zunächst auf anderem Wege dar.

5 g Phenylbernsteinsäure wurden mit konzentrierter Ammoniaklösung zur Trockene verdampft. Das so erhaltene Ammonsalz wurde getrocknet und im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrte nach mehrtägigem Stehen krystallinisch und zeigte den Schmelzpunkt 53 bis 75°. Aus Eisessig und Wasser umkrystallisiert blieb der Schmelzpunkt konstant bei 90°. Das Imid krystallisiert in weißen, harten, kurzen Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Die Analyse ergab für 0·1898 g im Vakuum getrocknete Substanz 0·4761 g CO₂ und 0·0900 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₀ H ₉ O ₂ N	Gefunden
C.....	68·55	68·39
H.....	5·18	5·31

Stickstoff wurde nach Lassaigne qualitativ nachgewiesen.

Salze der Phenylbernsteinsäure.

Die Darstellung des sauren Kalisalzes geschah auf folgende Weise: 3 g Phenylbernsteinsäure wurden mit Kali genau neutralisiert, hierauf noch 3 g der Säure hinzugefügt und eingeeengt, bis Krystallisation eintrat. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Waschen mit verdünntem Alkohol erhielt ich 5·5 g des Salzes. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol. Es krystallisiert aus stark eingeeengter Lösung, wie die folgende Bestimmung zeigt, mit einem Molekül Krystallwasser in dicken, verwachsenen, wasserhellen Tafeln, die an der Luft verwittern.

0·5570 g lufttrockenes Kalisalz zeigten bei 100° eine Gewichtsabnahme von 0·0412 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4K + H_2O$	Gefunden
H ₂ O.....	7·2	7·4

Bis 140° konnte keine weitere Gewichtsabnahme konstatiert werden; bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein.

0·5144 g wasserfreies Kalisalz ergaben 0·1881 g K₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4K$	Gefunden
K	16·86	16·43

Ich versuchte, ein saures Silbersalz darzustellen. Die freie Säure gab mit Silbernitrat keine Fällung. Auf Zusatz eines Moleküls KOH trat Ausscheidung von neutralem Salz ein. Die halbe Menge der angewendeten Säure konnte zurückgewonnen werden. Ebenso entstand neutrales Salz neben freier Säure bei Einwirkung von einem Molekül AgNO₃ auf ein Molekül saures Kalisalz oder von Ag₂O auf zwei Moleküle Säure.

Die Analyse ergab für 0·3355 g Ag-Salz¹ 0·1757 g Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	52·9	52·4

Für ein saures Ag-Salz müßten 35·9% Ag gefunden werden.

Phenylbernsteinsäuredimethylester.

Dieser wird bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf eine Lösung der Säure in absolutem Methylalkohol gebildet. Dabei ist es nicht notwendig, bis zur vollständigen Sättigung HCl-Gas einzuleiten. Es zeigte sich fast quantitative Ausbeute bei dreistündiger Einwirkung von 5 cm³ HCl-gesättigtem Methylalkohol auf eine Lösung von 5 g Säure in

¹ Spiegel, Liebig's Annalen der Chemie, 279, 30 (1883).

25 cm^3 Methylalkohol. Selbst als ich bei sonst gleichen Verhältnissen nur 1 cm^3 HCl-gesättigten Methylalkohol verwendete, bestand das Reaktionsprodukt noch zu 40% aus Neutralester.

Er zeigt den Schmelzpunkt 57° , ist leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer löslich in Petroläther, Ligroin, fast unlöslich in Wasser und mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Methylalkohol bildet er bis zu 1 cm lange, wohlausgebildete Prismen, die Herr Hofrat Prof. V. v. Lang zu messen die Güte hatte. Er teilt darüber folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklinisch.

Elemente: $a : b = 0.9909 : 1$, $ac = 111^\circ 48'$.

Beobachtete Formen 001, 010, 110, 320, 310.

	Gerechnet	Beobachtet
}	010 : 110 = $47^\circ 23'$	$47^\circ 44'$
	010 : 320 = 58 29	
	010 : 310 = 72 57	
}	110 : 320 = 11 6	11 31
	320 : 310 = 14 28	14 —
}	310 : $3\bar{1}0$ = 34 6	*34 6
	001 : 110 = 74 8	74 9
	001 : 320 = 71 33	
	001 : 310 = 69 12	*69 12

Die Krystalle sind Prismen parallel der Z-Achse, welche an ihren Enden nur die Fläche 001 zeigen, so daß die Elemente nicht vollständig bestimmt werden konnten.

Die erste Mittellinie ist wenig geneigt zur Z-Achse, die zweite fällt mit der Symmetrieachse zusammen. Der optische Charakter ist positiv, der scheinbare Winkel der optischen Achsen etwa 10° und für Blau kleiner als für Rot.«

Die Verseifbarkeit des Neutralesters durch Ammoniak ist sehr gering, wie aus folgendem Versuch hervorgeht.

5 g Neutralester wurden in der erforderlichen Menge Methylalkohol gelöst und mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, bis eben Trübung eintrat, dann wieder Alkohol bis zur

Klärung hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur sowie bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Neutralester quantitativ zurückgewonnen. Ebenso ist seine Verseifbarkeit durch Wasser eine sehr geringe. Von 4.5 g Neutralester wurden nach 40stündigem Kochen mit 300 cm³ Wasser 1.8 g unveränderter Ester aus den Kühlerkugeln und 2.6 g aus der Lösung zurückgewonnen. Ein saurer Anteil zeigte sich in minimaler, der Identifizierung nicht zugänglicher Menge.

Die Methoxylbestimmung ergab für 0.1301 g Neutralester, im Vakuum getrocknet, 0.2717 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
OCH ₃	27.94	27.61

Phenylbernsteinmethylestersäuren.

a-Estersäure.

Diese kann durch Halbverseifung des Neutralesters mit Kali dargestellt werden. Sie zeigt den Schmelzpunkt 102°, ist leicht löslich in absolutem Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser, wobei erhebliche Verseifung eintritt, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Durch Lösen in absolutem Methylalkohol und vorsichtiges Zutropfen von Wasser wird sie in kleinen, schön ausgebildeten Prismen erhalten.

Die Methoxylbestimmung ergab für 0.1871 g Substanz, im Vakuum getrocknet, 0.2143 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
OCH ₃	14.91	15.14

b-Estersäure.

Diese entsteht bei der Veresterung der Phenylbernstein-säure mit Alkohol und HCl, beim Kochen der Säure oder ihres

Anhydrids mit Methylalkohol und bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriummethylat auf das Anhydrid. Zu ihrer Darstellung empfiehlt sich das Kochen des Anhydrids mit Methylalkohol. Ihre Reinigung ist sehr schwierig, weshalb keine guten Ausbeuten erzielt werden. Sie zeigt den Schmelzpunkt 92. In den gleichen Lösungsmitteln wie die *a*-Estersäure ist sie etwas leichter löslich. Zu ihrer Reinigung eignet sich Umkrystallisieren aus Wasser. Sie krystallisiert daraus in leichten, die ganze Flüssigkeit erfüllenden, flaumfederartigen Gebilden.

Methoxylbestimmung: 0·1879 g im Vakuum getrocknete Substanz ergab 0·2136 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}O_4$	
OCH ₃	14·91	15·03

Zum Zwecke der Konstitutionsermittlung wurde versucht, die Estersäure in Aminsäure überzuführen. 1 g *b*-Estersäure wurde in 15 cm³ konzentrierter NH₃-Lösung gelöst und zirka 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure krystallisierte ein stickstofffreier Körper vom Schmelzpunkt 70 bis 85°, aus dem durch Umkrystallisieren geringe Mengen reiner *b*-Estersäure isoliert wurden. Da sonach eine nur einigermaßen günstige Überführung in die Aminsäure nicht zu erwarten war und nur wenig Estersäure zur Verfügung stand, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Verhalten der Estersäuren gegen Metallsalze.

Um eine Trennungsmethode für Gemische der beiden Estersäuren zu finden oder wenigstens darin ihren qualitativen Nachweis zu liefern, wurde ihr Verhalten gegen Lösungen von Metallsalzen geprüft. Unter den von mir eingehaltenen Bedingungen zeigten die beiden Estersäuren aber keine dazu geeigneten Verschiedenheiten. Durch Lösen von je 1 g der Estersäuren in 50 cm³ Wasser und genaue Neutralisation durch Ammoniak wurde eine zirka zweiprozentige Lösung derselben

dargestellt. Mit AgNO_3 erhielt ich weiße krystallinische Fällungen, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gab flockige weiße Niederschläge. Mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen erhielt ich bräunliche und grünliche Niederschläge. Kupfer wurde in hellblauen Flocken gefällt. Ni- und Co-Salze gaben grüne und rosenrote Färbungen, von der ursprünglichen Färbung verschieden, ohne Bildung eines Niederschlages. HgCl_2 gab gleichartige weiße Fällungen, HgNO_3 verursachte weiße, sich dunkel färbende Fällungen. Keine sichtbaren Veränderungen traten bei Zusatz von Ba-, Mg- und Zn-Salzen ein.

Veresterung der Phenylbernsteinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure.

10 g Phenylbernsteinsäure wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und trockenes Chlorwasserstoffgas bei Zimmertemperatur eingeleitet. Die Sättigung erfolgte nach 2 Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde nach zwölfstündigem Stehen in Eiswasser gegossen, wobei anfangs ölige, dann krystallinische Ausscheidung erfolgte. Die Lösung wurde abgesaugt und ausgeäthert. Das Reaktionsprodukt zeigte den Schmelzpunkt 50 bis 55° und wurde ebenso wie der wenige Tropfen betragende Ätherrückstand mit verdünntem wässerigen Ammoniak behandelt. Die in Lösung gegangenen sauren Anteile wurden durch verdünnte Salzsäure gefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther enthielt 0.1 g eines Öls, das nach mehrtägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte.

Das Hauptprodukt der Reaktion war Neutralester. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser erwies sich der Schmelzpunkt als bei 57° konstant. Die Ausbeute war eine fast quantitative.

Ähnliche Ausbeuten an Neutr..lester ergaben, wie bereits erwähnt, gelindere Veresterungsversuche mit HCl und Alkohol. Erst bei folgender Versuchsanordnung trat darin eine Änderung ein.

5 g Phenylbernsteinsäure wurden in 50 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, mit 1 cm^3 HCl-gesättigtem Methylalkohol versetzt und 75 Minuten stehen gelassen. Es wurde nun unter

Abkühlung Wasser hinzugefügt. Dabei trat eine milchige Trübung auf, die bei weiterem Wasserzusatz verschwand. Nach längerem Stehen schieden sich einige Tropfen eines Öls ab. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert, der Ätherauszug zur Isolierung der sauren Anteile mit verdünnter NaHCO_3 -Lösung geschüttelt. Der Äther hinterließ nach dem Abdunsten 1 g Neutralester vom Schmelzpunkte 55 bis 57°. Die Bicarbonatlösung wurde vorsichtig angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das restierende Öl erstarrte im Vakuum in kugelig-strahlenförmig angeordneten Gebilden vom Schmelzpunkte 107 bis 137°. Nach dem Pulverisieren wurde die Masse mit Benzol ausgekocht; der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 162 bis 167°. Die aus der Benzollösung erhaltenen Fraktionen zeigten unscharfe Schmelzpunkte; sie wurden daher mit kaltem Benzol ausgelaut. Das Nichtgelöste, 2 g, war Phenylbernsteinsäure vom Schmelzpunkte 165 bis 167°. Die Benzollösung wurde mit Ligroin fraktioniert gefällt. Da hiedurch keine wesentliche Besserung erzielt wurde und sich andere Lösungsmittel als zur Reinigung ungeeignet erwiesen, krystallisierte ich aus Wasser um. Nach viermal wiederholtem Umkrystallisieren gewann ich 1 g reine Estersäure vom Schmelzpunkte 92°. Aus den Laugen konnte ich keine reine Estersäure isolieren.

Der Versuch wurde mit 10 g Phenylbernsteinsäure wiederholt, doch ließ ich 3 Stunden stehen. Ich erhielt 4 g Neutralester, keine erhebliche Menge freier Säure, da sich die sauren Anteile in kaltem Benzol vollkommen lösten. Aus 6 g unreiner Estersäure konnte ich 2·2 g reine Estersäure isolieren. Die isomere Estersäure nachzuweisen gelang mir nicht, dagegen fand ich in den wässerigen Mutterlaugen von der Umkrystallisation der Estersäure geringe Mengen freier Phenylbernsteinsäure, was auf Verseifung durch Wasser zurückzuführen sein dürfte.

Veresterung durch Kochen der Säure mit absolutem Methylalkohol.

8 g Phenylbernsteinsäure wurden in 55 cm^3 Methylalkohol gelöst und am Rückflußkühler 30 Stunden lang gekocht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der feste Rückstand mit

Benzol behandelt, wobei 7 g Phenylbernsteinsäure zurückblieben. Die benzolische Lösung hinterließ einen erst öligen, dann krystallisierenden Rückstand, der pulverisiert und mit verdünnter wässriger NH_3 -Lösung behandelt wurde. Alles ging in Lösung, Neutralester war daher nicht vorhanden. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand zeigte den Schmelzpunkt 61 bis 70°. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich 0.2 g der bei 92° schmelzenden Estersäure. Die Isomere konnte nicht nachgewiesen werden.

Halbverseifung des Neutralesters mit KOH.

7 g Neutralester wurden in 40 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 5 cm^3 einer titrierten Kalilauge versetzt, die 1.77 g KOH enthielt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Dampf-bade war die Reaktion auf Lackmuspapier noch stark alkalisch. Daher wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, was nach 7 Stunden eintrat, mit Rückflußkühler gekocht. Bei der Verdünnung mit Wasser schied sich 1.7 g unveränderter Neutralester ab. Durch Ausäthern erhielt ich einen im Vakuum erstarrenden Extrakt vom Schmelzpunkte 58 bis 80°. Zur Entfernung etwa noch vorhandenen Neutralesters wurde mit verdünnter NH_3 -Lösung behandelt. Es ging alles in Lösung. Nun wurde wieder angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ 5.3 g eines Öls, das im Vakuum erstarrte. Beim Behandeln mit Benzol blieben 0.2 g freie Phenylbernsteinsäure zurück. Durch Einengen und Fällung mit Ligroin erhielt ich Krystallisationen mit unscharfen Schmelzpunkten. Es wurde nun aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert, was nach oftmaliger Wiederholung 1.8 g der α -Estersäure vom Schmelzpunkte 102° ergab. Die noch vorhandenen Fraktionen zeigten durch Umkrystallisation aus Methylalkohol und Wasser keine Besserung des Schmelzpunktes. Daher wurde Wasser allein angewendet; ich erhielt dabei eine Fraktion, zu gering, um weiter gereinigt zu werden, vom Schmelzpunkte 85 bis 90°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit der Estersäure vom Schmelzpunkt 92° lag bei 70 bis 80°. Danach ist zu vermuten, daß auch hier überwiegend die höher schmelzende Estersäure

vorlag. Dagegen zeigten sich in den wässerigen Laugen wieder bedeutende Mengen freier Phenylbernsteinsäure.

Einwirkung von Jodmethyl auf das saure Kalisalz.

Aus 6 g Phenylbernsteinsäure wurde das saure Kalisalz dargestellt. Nach dem Trocknen wurde dieses mit 10 g Jodmethyl und 5 g Methylalkohol durch 20 Stunden mit Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurden 50 cm^3 Methylalkohol zugesetzt, noch eine Stunde gekocht und vom Nichtgelösten abgesaugt. Der Methylalkohol hinterließ einen festen Rückstand, der zum größten Teil aus saurem Kalisalz bestand. Er wurde mit Benzol behandelt, wodurch aber nur minimale Mengen eines Öls extrahiert wurden. Das wiedergewonnene Kalisalz wurde getrocknet und abermals mit Jodmethyl und Alkohol durch 60 Stunden erwärmt. Auch jetzt erwies sich die Menge des Reaktionsproduktes zu gering, um eine Estersäure zu identifizieren. Aus dem Rückstande konnte durch Ansäuern und Ausäthern 5 g reine Phenylbernsteinsäure gewonnen werden.

Veresterung des Anhydrids mit absolutem Methylalkohol.

4 g Anhydrid vom Schmelzpunkte 53 bis 54°, in 30 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst, wurden 3 Stunden mit Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdunsten des Methylalkohols blieb ein Öl zurück, das im Vakuum erstarrte (Schmelzpunkt 53 bis 70°). Dieser Rückstand erwies sich als in Benzol vollkommen löslich. Freie Phenylbernsteinsäure konnte auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden. Beim Einengen der Lösung wurde eine Krystallisation vom Schmelzpunkte 57 bis 79° erhalten; die Lauge gab beim Verdunsten einen festen Rückstand vom Schmelzpunkte 60 bis 81°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gelang es mir, aus diesen beiden Fraktionen 1 g der bei 92° schmelzenden Estersäure zu isolieren. Obwohl aus den Mutterlaugen 30 krystallisierte Fraktionen erhalten wurden, gelang es nicht, die zweite Estersäure darin nachzuweisen. Dagegen zeigte sich, wahrscheinlich infolge Verseifung durch Wasser, freie Säure.

Zur Zeit der Ausführung dieses Versuches war die *a*-Estersäure (Schmelzpunkt 102°) noch nicht dargestellt worden;

nachdem sie durch Halbverseifung des Neutralesters gewonnen war, wurde die Veresterung des Anhydrids wiederholt, um diese auch hier womöglich positiv nachweisen zu können. Die Versuchsbedingungen waren die oben angegebenen. Neutralester war nicht vorhanden. Die Reinigung der durch Lösen in Benzol und Fällung mit Ligroin erhaltenen Fraktionen wurde, um die Verseifung durch Wasser einzuschränken, mit Methylalkohol und Fällung durch Wasser versucht. Dabei wurden ölige Fraktionen erhalten. Daher mußte wieder zur Reinigung durch Wasser gegriffen werden, wobei ich dieselben Resultate wie oben erhielt. Es scheinen hier also schwer trennbare Gemische der beiden Estersäuren vorzuliegen.

Veresterung des Anhydrids mit Natriummethylat.

11 g Anhydrid vom Schmelzpunkte 53 bis 54° wurden zu der berechneten Menge im Wasserstoffstrom bei 180° getrocknetem Natriummethylat hinzugegeben und mit 100 cm^3 wasserfreiem Benzol im Wasserstoffstrom am Rückflußkühler erhitzt. Der Kühler wurde durch ein $CaCl_2$ -Rohr verschlossen. Nach verhältnismäßig kurzer Zeit war der feste Methylatkuchen verschwunden und das Gemisch nahm breiige Konsistenz an. Nach 8 Stunden wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen. Das Ungelöste mußte seiner breiigen Konsistenz halber durch Ausäthern isoliert werden. Es zeigte den Schmelzpunkt 48 bis 53° und konnte durch Kochen mit Wasser in Phenylbernsteinsäure überführt werden (Schmelzpunkt 165°), war also unverbrauchtes Anhydrid (4 g). Die wässrige Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein Öl, das mit Benzol behandelt wurde. 3·5 g Phenylbernsteinsäure blieben ungelöst. Nach dem Verdunsten des Benzols blieben 3 g Öl zurück, das durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Wasser nicht fest erhalten werden konnte. Nun wurde aus Wasser umkrystallisiert. Nach fünfmal wiederholter Operation erhielt ich 0·2 g der bei 92° schmelzenden Estersäure. Durch Einengen der Mutterlaugen konnte ich noch eine geringe Menge davon isolieren. Die anderen Fraktionen waren zum großen Teile ölig geblieben. Diese wurden wieder vereint und ausgeäthert. Der Ätherückstand

wurde wieder mit Benzol behandelt, wobei 1.5 g Phenylbernsteinsäure erhalten wurden, was wahrscheinlich auf Verseifung der Estersäure durch Wasser zurückzuführen ist. Nach dem Abdunsten des Benzols blieb ein Öl zurück, das durch Neutralisation mit Ammoniak in Wasser gelöst wurde und durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure in vier Fraktionen geteilt wurde. Die vierte Fraktion war fest und zeigte den Schmelzpunkt 79 bis 85°. Durch Umkrystallisieren aus Wasser konnte ich wieder die Estersäure vom konstanten Schmelzpunkte 92° in geringer Menge erhalten.

Zusammenfassung.

1. Das Phenylbernsteinsäureanhydrid bildet zwei Formen mit den Schmelzpunkten 53 und 150°, die wahrscheinlich monotrop sind. Die bei 53° schmelzende Form ist nach Messungen von v. Lang monoklin.

2. Folgende Abkömmlinge der Phenylbernsteinsäure wurden dargestellt und beschrieben: Imid, saures Kalisalz, neutraler Methylester (Krystallform nach v. Lang monoklin), die beiden isomeren Methylestersäuren. Die *a*-Estersäure wurde bei der Halbverseifung des Neutralesters gewonnen, die *b*-Estersäure bei der Einwirkung von Methylalkohol mit oder ohne Chlorwasserstoff auf die freie Säure, ferner aus dem Anhydrid mit Natriummethylat oder Methylalkohol. In letzterem Falle liegt vielleicht eine Abweichung von den Wegscheider'schen Regeln vor.

Herrn Hofrat v. Lang erlauben wir uns, für die Mitteilung der erwähnten Krystallmessungen bestens zu danken.

Nachtrag bei der Korrektur.

Nach dem Erscheinen der kurzen Inhaltsangabe der vorstehenden Mitteilung im Anzeiger der kaiserlichen Akademie¹

¹ Wiener Anzeiger, 1903, S. 116.

erhielt ich durch die Güte des Verfassers die Dissertation von Karl Hahn zugeschickt. Ich sehe daraus, daß Herr Hahn gleichzeitig mit Herrn Hecht die Methylester der Phenylbernsteinsäure dargestellt hat. Hinsichtlich des Schmelzpunktes der *b*-Estersäure (α -Estersäure nach Hahn) sind die beiden Beobachter zu verschiedenen Ergebnissen gelangt (Hahn 74°, Hecht 92°). Wahrscheinlich liegt hier wie bei manchen anderen Estersäuren¹ Dimorphie vor. Wegscheider.

¹ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 16, 108, 118, 121 (1895); 18, 589 (1897). — Kahn, Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 3871 (1902).
