

Es kämen hierzu noch die Tetradecylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 121°)¹⁾, die Monobenzylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 161°), die Bernsteinsäure selbst (Schmelzpunkt 180°) und die beiden symmetrischen Diphenylbernsteinsäuren (Schmelzpunkt 222 bzw. 229°). 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° 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 Hülfe 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 Bernsteinsäuregruppe²⁾.

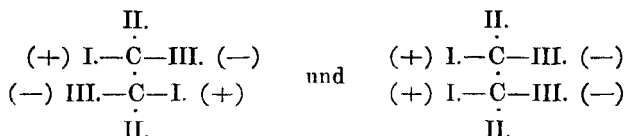
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2355.

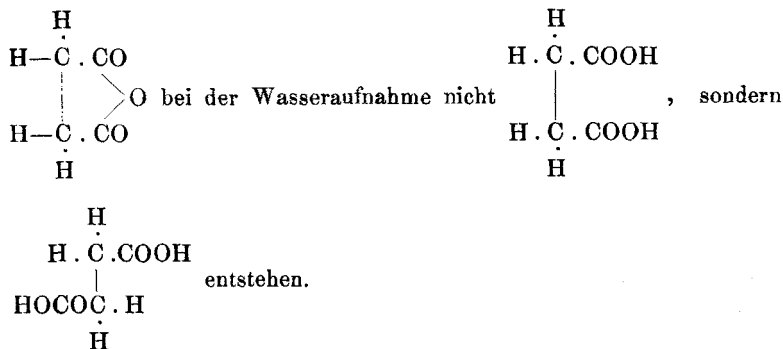
²⁾ Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XVIII, 1202; XX, 2988; XXI, 2089—2111; XXII, 389, 1812—1822, 3179; XXIII, 620—665, 1464, 1937—1967, 3395—3410.

Riecke auseinandergesetzt, dass diese »freie Drehbarkeit« eine Einschränkung erfahren könne, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen solche Radicale angelagert wären, welche in Folge ihres entgegengesetzten chemischen Charakters eine besonders starke Anziehung auf einander in dem Sinne ausüben, dass die folgenden Configurationen entstehen:



wobei dem ersteren Bild die begünstigtere Configuration entsprechen würde. Aus dieser Hypothese würden sich je nach der Natur der für I., II. oder III. eingeführten Radicale natürlich viel mehr Isomeriefälle ableiten lassen, als welche nach der Structurtheorie und nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwarten wären.

Beim Beginn meiner Untersuchungen waren aber derartige Isomeriefälle nicht bekannt und auch zur Zeit ist es zweifelhaft, ob solche überhaupt existiren. Die Thatsachen sprechen vielmehr dafür, dass bei der Entstehung der einzelnen Substanzen sich stets nur eine Modification bildet, welche bei den betreffenden Versuchsbedingungen der begünstigten Configuration entsprechen muss. Auf meinen speciellen Fall angewendet, würde also z. B. aus dem Bernsteinsäureanhydrid:



Ich versuchte nun der Lösung des Problems näher zu treten, ob der Ersatz der Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste eventuell zur Verhinderung eines derartigen Uebergangs (sog. Umlagerung) führen würde, beziehungsweise die beiden Configurationen entsprechenden Säuren zu fassen wären. Wie aus meinen Arbeiten und aus denen von Hell, Hjelt, Otto, Zelinsky und V. Meyer und Auwers hervorgeht, gelingt es indes, nur bei solchen Bernsteinsäuren, zwei Modificationen aufzufinden, welche zwei asymmetrische

Kohlenstoffatome enthalten. Für diesen Fall sieht aber bekanntlich die van't Hoff'sche Theorie schon die beiden Isomeren vor, wie früher an der Traubensäure und der inactiven Weinsäure klargelegt wurde.

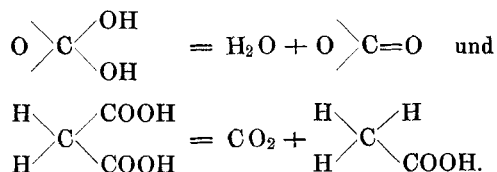
Während die monosubstituirten Bernsteinsäuren sich der Bernsteinsäure vollständig analog verhalten, schien bei der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure noch eine zweite Säure¹⁾ zu existiren. Da dieselbe jedoch nur in äusserst geringer Menge einmal aufgefunden und ohnedies ihre absolute Reinheit nicht erwiesen werden konnte (s. o.), so scheint es mir zur Zeit nicht angezeigt, auf diesen Fall ein besonderes Gewicht zu legen. Auch die von mir beobachtete symm. Diäthylbernsteinsäure (Schmp. 137.5⁰) glaube ich nicht als Grundlage einer besonderen Speculation benutzen zu dürfen.

Es ist zwar nach der Analyse und der Titration die Zusammensetzung der Säure festgesetzt, es ist ferner aus ihrem Leitvermögen die Zugehörigkeit zur Bernsteinsäurereihe ersichtlich und es ist durch meine neueren Versuche auch erwiesen, dass die Säure beim längeren Erhitzen in die Antidiäthylbernsteinsäure (Schmp. 128⁰) übergeht, aber es bleibt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in der Säure nicht noch eine kleine, chemisch nicht mehr nachweisbare Menge einer Tricarbonsäure enthalten ist. Letztere Annahme würde sowohl den eben erwähnten Uebergang als das etwas höher gefundene Leitvermögen erklären. Ich habe unter mehrfach veränderten Mengenverhältnissen die Para- und die Antisäure gemischt krystallisiren lassen, dabei aber immer ziemlich weitgehende Schmelzpunktsintervalle beobachtet, so dass die Annahme, die Säure vom Schmp. 137.5⁰ stelle ein Gemisch der Säuren Schmp. 191⁰ und 128⁰ dar, nicht haltbar ist.

Eine grosse Reihe von Versuchen war erforderlich, um die Constitution der trisubstituirten Bernsteinsäuren aufzuklären. Anfangs war ich zu der Annahme gekommen, dass die factisch erhaltenen Paare von isomeren Säuren durch geometrische Isomerie zwar charakterisirt seien, da aber eine solche nach der van't Hoff'schen Hypothese nicht zu erklären war, kam ich zu der Hypothese von der dynamischen Isomerie. Da ich letztere Hypothese späterhin zu einer nicht mehr auf die Isomerieverhältnisse, sondern auf die Erklärung der hier neu beobachteten eigenartigen chemischen Processe anzuwendenden Theorie erweitert habe und meine weiteren Studien auch auf anderen Gebieten diese Theorie zum Gegenstand haben, so will ich die Entwicklung und den Grundgedanken hier noch einmal auseinandersetzen:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3406.

Der Ausgangspunkt war meine Auffassung von der Anhydrisirung¹⁾ gewisser zweibasischer Säuren, wobei ich, wie ich späterhin²⁾ ausführlich dargelegt habe, zu dem Schlusse kam, der Wasseraustritt sei bedingt durch die Nähe der beiden Carboxylgruppen und veranlasst durch die Stösse, welche diese Gruppen bei erhöhter Temperatur auf einander ausüben, wobei natürlich die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff die Ursache ist, dass gerade Wasser austritt und jene Stösse nicht etwa zur Abspaltung einer Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure führen. Dass unter Umständen auch letzterer Fall eintreten kann, ist ja aus dem Verhalten der zahlreichen Malonsäuren und anderen Substanzen ersichtlich, welche die beiden Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten, und es ist daher im Sinne meiner Theorie der Fall der Kohlensäure analog dem der Malonsäure:



Die von mir vor einem Jahre aufgestellte Voraussicht, dass, je mehr oder je grössere organische Reste in den Bernsteinsäurecomplex eingeführt würden, desto leichter sich die Anhydrisirung vollziehen würde, ist unterdessen auf das Glänzendste bestätigt worden:

Die trisubstituirten Bernsteinsäuren geben alle schon wenige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes Wasser ab und die Tetramethylbernsäure anhydrisirt sich schon in wässriger Lösung bei der Destillation³⁾. Es ist daher die Möglichkeit durchaus nicht von der Hand zu weisen, dass es einmal gelingen kann, eine alkylsubstituirte Bernsteinsäure darzustellen, welche ähnlich der Pyrocinchon- und Xeronsäure schon bei mittlerer Temperatur nur als Anhydrid zu existiren vermag.

Bezeichnet man den Grund der Wasserabspaltung kurzweg mit »Collision« der Carboxylgruppen, so bleibt die Frage zu erörtern, was ist die Folge etwaiger »Collision« von Alkylgruppen. Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Gruppen war es nicht wahrscheinlich, dass dieselben in irgend einer Form aus der Molekel austreten würden, und ich glaubte daher als Folge jener Collision eine Beschränkung der Schwingungen und dadurch möglicherweise eine Aufhebung der sogenannten »freien Drehbarkeit« der beiden

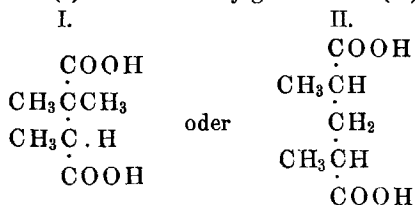
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 625.

²⁾ l. c. 3417.

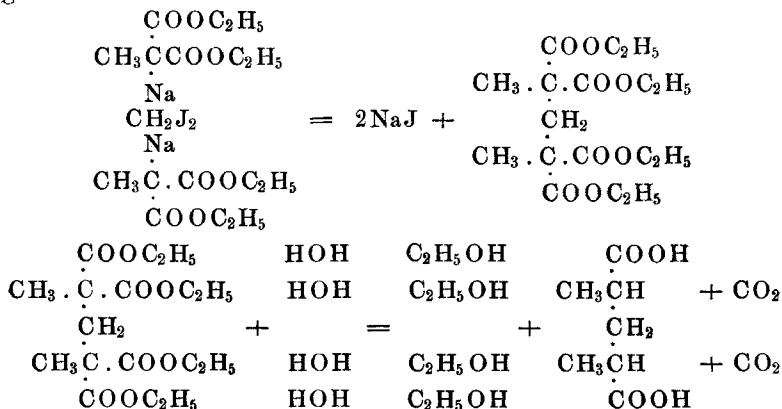
³⁾ vgl. V. Meyer und K. Auwers, diese Berichte XXIII, 298.

Systeme voraussehen zu müssen. Im letzteren Falle wären aber neue Isomeriefälle construierbar, und in der That hatte es eine Zeit lang das Aussehen, als ob solche Isomeriefälle bei den trisubstituirten Bernsteinsäuren wirklich vorhanden wären. Ja, trotzdem meine eigenen Versuche und die gleichzeitig und unabhängig von diesen ausgeführten Arbeiten von Auwers und Jackson diese Isomeriefälle auf die Gruppe der Glutarsäuren verwiesen hatten, glauben sich in allerneuester Zeit Zelinsky und Besredka noch zur Annahme isomerer Trimethylbernsteinsäuren berechtigt. So sehr mir nun eine solche Annahme für das wirkliche Vorhandensein dynamisch-isomerer Bernsteinsäuren willkommen sein müsste, muss ich doch dieselbe ablehnen. Da bei den Trisubstituten der Bernsteinsäure der entscheidende Fall vorliegt, muss ich die jüngst erschienene Abhandlung von Zelinsky und Besredka in Bezug auf das Thatachenmaterial etwas näher besprechen.

Es handelt sich zunächst darum: ist die aus Methylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester sowohl von mir als von Auwers und Jackson erhaltene Säure $C_7H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 105^0 , Trimethylbernsteinsäure (I) oder Dimethylglutarsäure (II):



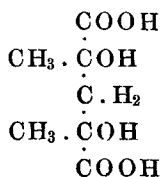
Ich erbrachte den Beweis für die Formel II durch den Vergleich¹⁾ meiner Säure mit der auf folgendem Wege dargestellten Dimethylglutarsäure



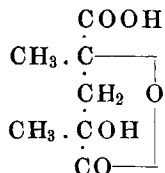
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3407 und 1466.

Der Identitätsbeweis bezog sich jedoch nicht bloss, wie Zelinsky und Besredka schreiben, auf die Vergleichung von »Habitus und Schmelzpunkt«, sondern auch auf das Verhalten bei hoher Temperatur, das Leitvermögen und das Verhalten zu Salzlösungen.

Auwers und Jackson hielten die Säure deswegen für s.-Dimethylglutarsäure, weil sie dieselbe in ein Dibromsubstitutionsproduct überführen und durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl zu einer Säure folgender Constitution gelangen konnten:



Diese Säure sollte aber identisch sein mit der von Zelinsky¹⁾ aus Acetylaceton und Blausäure erhaltenen Substanz:



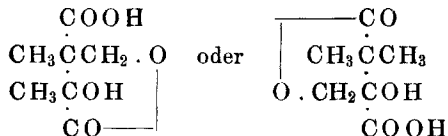
Es ist nun gar keinem Zweifel unterworfen, dass die beiden Substanzen nicht identisch sind, aber deswegen können die Constitutionsformeln doch für beide Körper richtig sein: die Säuren enthalten ja zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und müssen daher in zwei Modificationen existiren, die sich von einander namentlich in der verschiedenen Leichtigkeit der Wasserabspaltung unterscheiden müssen. Aus dieser Ueberlegung geht hervor, dass die Säure von Auwers und Jackson der fumaröiden I, die von Zelinsky der maleinöiden Configuration II entsprechen wird.



Diese Configurationssymbole lassen es deutlich ersehen, dass nur No. II die für die Lactonbildung erforderliche Correspondenz von Carboxyl und Hydroxyl aufweist, und es scheint, als ob der Umstand, dass nur einmal Wasser austritt, durch die dazwischen geschobene Methylengruppe sich erklärt.

¹⁾ Die Gleichung siehe diese Berichte XXIV, 461.

Bei ihren Folgerungen scheinen ferner Zelinsky und Besredka übersehen zu haben, dass auch die aus einer etwaigen Dibromtrimethylbernsteinsäure darzustellende Dioxysäure die eine Hydroxylgruppe in der γ -Stellung besitzen muss und folglich auch eine Dioxyltrimethylbernsteinsäure als Monolacton zu erwarten ist:



Ist daher die Verschiedenheit der beiden Dioxysäuren nicht constitutioneller, sondern geometrischer Natur, so kann dieselbe nicht als Beweismaterial verworthen werden.

Einen zweiten Grund für die Verschiedenheit meiner Dimethylglutarsäure von der ihrigen erblicken Zelinsky und Besredka in den Erscheinungen der Umlagerungen.

Zelinsky hat die nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartenden beiden geometrisch isomeren Dimethylglutarsäuren Schmelzpunkt 127—128° und Schmelzpunkt 102—104° dargestellt. Ich und Auwers und Jakson konnten jedoch nur die letztere erhalten; die auch von uns aufgefundenen höher schmelzenden Antheile waren zu gering, um aus ihnen die Säure Schmelzpunkt 127—128° zu isoliren.

Ich habe gefunden, dass die Säure Schmelzpunkt 102—104° beim Erhitzen mit Salzsäure in sehr geringer Menge in die Säure Schmelzpunkt 127—128° übergeführt werden kann. Zelinsky und Besredka haben den Versuch bei ihrer Säure wiederholt, aber ohne Erfolg. Ich muss hierzu bemerken, dass ich den Versuch dreimal ohne Erfolg ausgeführt hatte und erst beim vierten Male durch genaues Einhalten der angegebenen Mengenverhältnisse und der Temperatur¹⁾ und durch sehr sorgfältige fractionirte Krystallisation des gewonnenen Säuregemisches aus Chloroform und Ligroin die kleine Quantität der hochschmelzenden Säure isoliren konnte. Die Säure aus den Umlagerungsversuchen schmilzt vor dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroin fast genau wie das Ausgangsmaterial. Die geringe Menge hochschmelzender Säure, welche ich nach 24 stündigem Erhitzen isoliren konnte, zeigte mir deutlich, dass die niedrig schmelzende Säure sehr beständig sein muss, und es wundert mich deswegen garnicht, dass Zelinsky und Besredka aus der hochschmelzenden Säure durch Erhitzen mit Salzsäure die niedrigschmelzende erhalten haben. Wenn die Genannten auch angeben, dass die Parasäure »gänzlich« in die Mesosäure übergegangen war, so möchte ich dieses doch nicht für einen quantitativen Uebergang halten. Denn nach den bei den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3404.

Bernsteinsäuren gemachten Erfahrungen sind alle diese Uebergänge von einem Gleichgewichtszustand abhängig, und, dass unter Umständen bei ganz analogen Versuchsbedingungen die beiden Säuren sich gegenseitig in einander verwandeln, zeigt bei der Bernsteinsäure die von mir eingeführte »Druckschmelze«.

Der dritte Grund, welchen Zelinsky und Besredka¹⁾ für ihre Auffassung anführen, ist ebenfalls nicht stichhaltig, ja im Gegentheil die Wiederholung des betreffenden Experimentes mit meiner Säure liefert ein neues Beweismaterial für die Identität. Ich behandelte meine Säure (Schmp. 105°) mit Essigsäureanhydrid. Da Zelinsky und Besredka leider die Details ihres Versuches (Menge und Zeit) und den quantitativen Verlauf nicht beschreiben, so will ich wenigstens die von mir eingehaltenen Bedingungen genauer angeben.

Ich nahm erst 1 g Säure und 10 g Essigsäureanhydrid und erhitzte 6 Stunden im Rohr auf 130—140°: die Umlagerung hatte sich in geringem Maasse vollzogen; dann 2 g Säure und 4 g Essigsäureanhydrid und erhitzte 5 Stunden im Rohr im Xyloldampf. Aus der Reaktionsmasse bekam ich nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und der entstandenen Essigsäure aus dem Wasserbad im Vacuum schöne Nadeln, welche in heissem Ligoïn schwer löslich waren und bei 84—86° C. schmolzen. Dieses Anhydrid, offenbar mit dem von Zelinsky und Besredka gefundenen identisch, löste sich leicht in kochendem Wasser. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung bekam ich eine Krystallmasse, welche deutlich zwei Formen zeigte: durchsichtige, glänzende kleine Prismen und undurchsichtige, glanzlose Warzen. Letztere sind im Aussehen und der Löslichkeit sowie im Schmelzpunkt dem Ausgangsmaterial gleich. Erstere (etwa ein Drittel) schmolzen zwischen 120 und 122° (Z. und B.: 120—121°) und erhöhten durch Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt mehr und mehr, aber nie über 127°. Die Säure ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich, als die niedrigschmelzende. Das Leitvermögen ergab

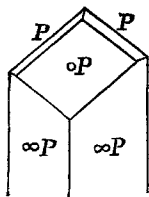
$$\mu_{\infty} = 351; K = 0.0055.$$

Bethmann fand bei Zelinsky's Säure 0.0053 (Schmelzpunkt 127—128°).

Die Trennung dieser Paradimethylglutarsäure von der niedrig schmelzenden Mesosäure ist ein etwas umständlicher Process. Ich wählte nach mannigfachen Versuchen das folgende Verfahren, welches die Säure gut krystallinisch lieferte. Das Gemisch wurde mit der zehnfachen Menge Ligoïn (Siedepunkt 65°) gekocht und in der Hitze soviel Chloroform zugegeben, dass eben alles in Lösung ging. Die erste Ausscheidung bestand fast nur aus den undurchsichtigen matten

¹⁾ l. c. p. 465.

Körnern (Warzen) der Mesosäure und schmolz bei 107° (statt 105°). Die zweite Ausscheidung zeigte am Rande des Gefäßes dieselben flachen Warzen, aber in die Lösung hinein ragten glänzende Prismen. Die dritte Fraction ergab fast nur noch diese Prismen. Dieselben schmolzen bei 127° und zeigten folgende Formen:



System: Monoklin.

Combination $\infty P . 0 P . P$

Prisma mit Basis und positiver

Hemipyramide (Dr. Doss).

Soweit Zelinsky Angaben über die hochschmelzende Dimethylglutarsäure gemacht hat, stimmen dieselben mit meinen Beobachtungen überein.

Ich muss hier noch einen Irrthum Zelinsky's berichtigen. Zelinsky schreibt, das Anhydrid (Schmelzpunkt 87°) sei beiden Dimethylbernsteinsäuren gemeinsam. Es ist zwar richtig, dass Zelinsky¹⁾ nur das eine Anhydrid darstellen konnte, aber sowohl Voit und ich als Otto und Rössing haben das der Parasäure entsprechende Anhydrid mit dem Schmelzpunkt 38° erhalten, und ich habe schon seiner Zeit darauf hingewiesen, dass, wenn ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 87° bei der Wasseraufnahme beide Säuren liefert, dieses Anhydrid jedenfalls ein schwer trennbares Gemisch der beiden Anhydride ist. Liegen bei den Glutarsäuren die Verhältnisse ebenso, dann ist es klar, warum ich durch Destillation der Dimethylglutarsäure ein Anhydrid, Schmelzpunkt $67-82^{\circ}$, Auwers durch Behandeln mit Acetylchlorid ein solches vom Schmelzpunkt $92-93^{\circ}$ und Zelinsky und Besredka bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein solches vom Schmelzpunkte $84-86^{\circ}$ erhielten. Da letzteres nach meinen Versuchen beide Säuren liefert, dürfte dasselbe eben auch ein Gemisch sein.

Es bleiben nun noch drei Gründe, aus welchen Zelinsky und Besredka die Verschiedenheit der Dimethylglutarsäure von der nunmehr auch von ihnen aus α -Bromisobuttersäureester gewonnenen Säure $C_7H_{12}O_4$ (Schmelzpunkt $100-101^{\circ}$) ableiten:

1) Der Umstand, dass das Calciumsalz in einem Fall $2\frac{1}{2}$ und im anderen $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthält;

2) dass die eine Säure von der anderen sich durch »ihre viel leichtere Löslichkeit in warmem Benzol« unterscheidet;

3) dass das Leitvermögen der einen Säure 0.0063, das der anderen 0.0055 beträgt.

1) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. XXII, 154.

Diese drei Punkte erledigen sich durch einen einfachen Hinweis darauf, dass die von Zelinsky und Besredka zuletzt erhaltene Säure von der echten Trimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 140—141°) durch fractionirte Krystallisation getrennt wurde. Eine kleine Beimengung letzterer Säure, deren Leitvermögen 5 mal so stark ist als das der isomeren Glutarsäure, kann die Differenz von 0.0008 sehr gut erklären. Ich bedauere, dass Zelinsky und Besredka nicht das von mir vorgeschlagene Trennungverfahren von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren: die fractionirte Destillation, zur Reinigung ihrer Säuren benutzt haben, dasselbe hätte ihnen jedenfalls reinere Säure geliefert als die mühsame Krystallisation.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass ich mich für voll berechtigt halten darf, die Identität der Dimethylglutarsäuren aus:

- 1) Methylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester.
- 2) » und Methylenjodid.
- 3) Cyanpropionsäureester und Methylenjodid.
- 4) » und α -Bromisobuttersäureester.

zu behaupten. Es existirt somit zur Zeit nur eine Trimethylbernsteinsäure.

Die Bildung von Glutarsäuren führen Auwers und Jackson auf die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem α -Bromisobuttersäureester zurück, welche sich nach ihrer Meinung in der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit leicht vollziehen wird. Zelinsky und Besredka glauben, dass diese Erklärung »wenig Wahrscheinlichkeit« besitzt.

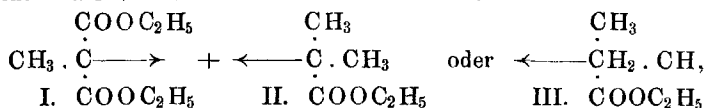
Nun bilden sich die Glutarsäuren aber auch in der Xylollösung, wenn auch in geringerer Menge. Es muss daher der Alkohol nicht die alleinige Ursache sein. Ich glaube vielmehr, das Entscheidende ist hier die Temperatur und der Druck.

Folgende Tabelle stellt die Ausbeute an Fractionen der dreibasischen Ester dar, welche auf 23 g Natrium umgerechnet sind und erhalten wurden bei Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester

auf:	in Alkohol bei Wasserbad- Temperatur	in Xylol im Autoclaven bei 200°
Methylmalonsäure- ester	275—285° : 10 g	24 g (II)
	285—290° : 32 g (I)	7.4 g
Aethylmalonsäure- ester	280—290° : 9 g	20 g (II)
	290—300° : 21 g (I)	6 g
Propylmalonsäure- ester	280—300° : 13 g	32 g (II)
	300—302° : 20 g (I)	3 g
Benzylmalonsäure- ester	200—225° ¹⁾ : 11 g	200—220° : 24 g (II)
	225—235° : 19 g (I)	220—240° : 7 g

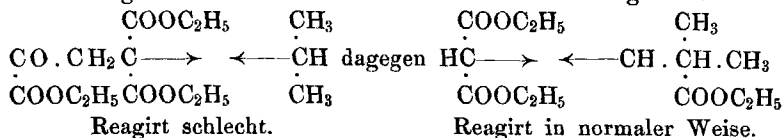
Aus den mit I bezeichneten Fractionen wurden nur Glutarsäuren, aus den mit II bezeichneten vorwiegend Bernsteinsäuren und in geringer Menge Glutarsäuren gewonnen. Das Verhältniss der einzelnen Fractionen ändert sich bei allen Estern in demselben Sinne.

Die früher in Gleichungen gegebene Auffassung des in alkoholischer Lösung am Kühler im Wasserbade stattfindenden Vorganges ist nunmehr dahin zu ergänzen, dass bei Anwendung von Xylol und unter Druck bei 200° die Reaction in dem Sinne verläuft, dass erst im letzteren Falle die nach der dynamischen Theorie unbegünstigten Gebilde entstehen. Begünstigt im angegebenen Sinne sind die Glutarsäuren, in welchen keine allzu grosse Häufung von kohlenstoffhaltigen Resten deren freie Schwingung beeinträchtigt, unbegünstigt die tri- und tetrasubstituirten Bernsteinsäuren, in welchen an einem bezw. beiden Kohlenstoffatomen 2, 3 oder 4 organische Gruppen angelagert sind. Ausser der Collision der Alkylgruppen untereinander führt aber auch noch die Collision der Carboxyle unter sich und mit den Alkylgruppen die Beschränkung der Schwingungen herbei. Betrachten wir ferner die beiden nascirenden Reste:

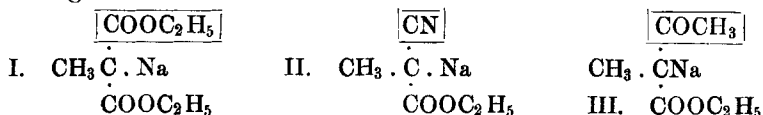


so kann man sich am Modell überzeugen, dass der Rest III räumlich viel mehr begünstigt ist, in die Anziehungssphäre von I zu gelangen, als II und letzterer kann erst, was den Thatsachen entspricht, durch Vermehrung der Stösse (200°) und den Druck (3–5 Atmosphären) zu I gelangen.

Eine ähnliche Erfahrung hat Rossi¹⁾ bezw. Waltz²⁾ bei der Darstellung einer monosubstituirten Bernsteinsäure gemacht.



Dass nach Zelinsky's Methode auch in alkoholischer Lösung im Wasserbade die Trimethylbernsteinsäure sich bildet, steht durchaus im Einklang mit der eben erörterten Theorie, denn offenbar ist in I das Hinderniss für die Anlagerung des Restes des Isobuttersäureesters grösser als in II.

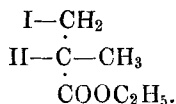


¹⁾ Im Vacuum.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 59 und 220, 274.

Darüber, wie sich III (Methylacetessigester) verhält, soll später berichtet werden.

Mit dem von mir erbrachten Nachweis, dass α -Bromisobuttersäureester in der That in Methacrylsäure gespalten werden kann, und durch die neueren Versuche von K. Auwers ist zwar die von letzterem gegebene Auffassung des Vorganges sehr wahrscheinlich geworden, aber die Annahme, dass der Bromisobuttersäureester in Methacrylsäureester intermediär zerfällt, lässt es doch unerklärt, warum letzterer sich mit Kohlenstoff I und nicht mit II an den Methylmalonsäureester anlagert.



185. C. A. Bischoff: Die dynamische Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bernsteinsäuregruppe.

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

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

Die einzige Erklärung für die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Prozesse scheint mir zur Zeit nur die dynamische Theorie zu bieten, wie ich dieselbe früher auseinandergesetzt habe. Die dieser Theorie zu Grunde liegenden Vorstellungen geben gleichzeitig Aufschluss über die Isomerieverhältnisse und die eigenthümlichen Umlagerungserscheinungen, welche bei den substituirten Bernsteinsäuren beobachtet worden sind.

Ich schicke voraus, dass alle bisher mit Sicherheit erwiesenen Isomeriefälle im vollständigen Einklang mit der van't Hoff'schen Theorie stehen, so dass eigentlich keine besonderen theoretischen Erörterungen nothwendig wären. Aber die van't Hoff'sche Theorie giebt auch nach ihrer bekannten Erweiterung durch meinen verehrten Lehrer J. Wislicenus keinen Grund an für die beobachteten Umlagerungen, ja gerade die Ausführungen von Wislicenus über das, was er die »meist begünstigte Configuration« nennt, stehen nicht im Einklang mit manchen Thatsachen. Hierauf hat schon A. von Baeyer¹⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die geometrisch isomeren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 180 ff.