Es stellt sich durch diese Versuche folgendes heraus :

1) Auch bei der Zersetzung der Ester mehrwerthiger Acetosäuren durch Alkali wird der Betrag der Kohlensäurespaltung bei Anwendung verdünnterer Alkalilösungen grösser, während derjenige der Spaltung in Essigsäure und zweibasische Säure umgekehrt bei Anwendung concentrirteren Alkalis wächst.

2) Die relativen Beträge beider Spaltungen sind an isomeren Estern nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden α -Alkylacetoester zweibasischer Säuren liefern unter gleichen Umständen beträchtlich weniger Kohlensäure und Ketonsäure, dagegen viel mehr Essigsäure und zweibasische Säure als die β -Acetoester.

Ich füge noch hinzu, daß der, obigen α -alkyl-substituirtten Estern entsprechende Acettricarballysäureester bei alkalischer Spaltung so gut wie gar kein kohlensaures Salz, sondern neben Essigsäure fast nur Tricarballysäure giebt *).

72) Ueber zwei Homologe der Acetopropionsäure; von Carl Bischoff.

(Aus der Dissertation des Verfassers; Würzburg 1879.)

Von Verbindungen der Ketonsäureradicale sind nur einzelne bekannt geworden. Es gehören dazu von tricarbonidischen Verbindungen lediglich die α -Dibrompropionsäure, die uns hier nicht weiter interessirt, und die Brenztraubensäure. Von den Körpern mit vier Kohlenstoffatomen ist es der Acetessigester, welcher wegen seiner ausgedehnten Reactionsfähigkeit eine bedeutende Rolle in der chemischen Synthese

*) Miehle, diese Annalen **190**, 324.

spielt und von dem bekanntlich die verschiedenartigsten Substitutions- und Spaltungsproducte dargestellt sind.

Derartige Derivate sind indess alle esterartiger Natur, und es ist bisher nicht gelungen, aus denselben durch Verseifung die Säure unter Erhaltung des Kernes zu gewinnen. Wie aus den ausgedehnten Versuchen von Wislicenus hervorgeht, finden stets weitergehende Zersetzungen statt, auf die ich, soweit sie bei der vorliegenden Arbeit in Betracht kommen, bei Gelegenheit der einzelnen Fälle Bezug nehmen werde.

Die einzige Säure, die mit Bestimmtheit ihrer Constitution nach hier einzureihen ist und die auch schon längere Zeit bekannt war, ist die Acetopropionsäure Nöldcke's *), die später von M. Conrad **) einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, wobei es genanntem Forscher gelang, ihre Identität mit der von Grote und Tollens dargestellten Lävulinsäure nachzuweisen ***). Faßt man nun diese Säure als Homologe der Brenztraubensäure auf, so würde sich, unter Zuzug pentacarbonidischer Verbindungen, folgende homologe Reihe mit wirklich acetylsubstituirtten Fettsäuren ergeben :

- I. $\text{CH}_3\text{CO.CO.OH}$: Acetameisensäure oder Brenztraubensäure.
 II. $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO.OH}$: Acetessigsäure.
- III. 1) $\text{CH}_3\text{CO}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CO.OH}$ α - } Acetopropionsäure.
 2) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO.OH}$ β - }
- IV. 1) $\text{CH}_3\text{CO.CH}\text{CO.OH}$ α - }
 CH_3
 CH_2
 2) $\text{CH}_3\text{CO.CHCH}_2\text{CO.OH}$ β - } Acetobuttersäure.
 CH_3
 3) $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.OH}$ γ - }

*) Diese Annalen 140, 224.

**) Daselbst 140, 222.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 2177.

Von diesen Säuren sind als solche nur bekannt das erste Glied der Reihe, die Brenztraubensäure, und das dritte Glied, die β -Acetopropionsäure oder Lävulinsäure. Von den übrigen ist die Acetessigsäure, die α -Acetopropionsäure, dann IV. 1, die α -Acetobuttersäure, und IV. 4, die Acetoisobuttersäure, als existenzfähig nach den gemachten Erfahrungen wohl kaum zu betrachten, dagegen sind die Aethylester der Säuren als Alkylsubstitutionsproducte des Acetessigesters wohl bekannt und führen als solche die Namen: Methyl-, Aethyl- und Dimethylacetessigester. Was endlich die drei andern Acetobuttersäuren betrifft, so war es höchst wahrscheinlich, daß dieselben nach bekannten Methoden dargestellt werden können.

Nachdem es nämlich M. Conrad*) gelungen war zu zeigen, daß die von Wislicenus nachgewiesene zweifache Richtung der Spaltung alkylsubstituierter Acetessigester je nach Anwendung concentrirter oder verdünnter alkalischer Lösungen sich analog bei dem Acetsuccinsäureester vollzieht, ferner Krefsnier**) den α - und Conrad***) den β -Methylacetsuccinsäureester bereits dargestellt und auf ihr Verhalten gegen concentrirtes Alkali geprüft hatten, wobei sie zu der Einsicht gelangten, daß die Substitutionsproducte des Acetsuccinsäureesters sich diesem selbst durchweg analog verhalten, war es sehr wahrscheinlich, daß man hiervon aus-

*) Diese Annalen 188, 217.

**) Daselbst 182, 135.

***) Daselbst 188, 226.

gehend die β -Acetobuttersäure und die β -Acetoisobuttersäure erhalten werde. Was die γ -Acetobuttersäure anbelangt, so wird dieselbe höchst wahrscheinlich in gleicher Weise aus dem von Wislicenus und Limpach*) beschriebenen Acetglutarsäureester darzustellen sein.

Ich ging auf Wunsch des Herrn Professor Wislicenus nun zunächst darauf aus, die beiden β -acetylsubstituirten Buttersäuren in größerer Menge darzustellen, was nach folgenden Gleichungen gelang.

I. β -Methylacetsuccinsäureester lieferte die β -Acetoisobuttersäure oder α -Methylacetopropionsäure :

und II. α -Methylacetsuccinsäureester die β -Acetobuttersäure oder β -Methylacetopropionsäure :

War damit die gehegte Vermuthung bestätigt, so ließ es eine weitere theoretische Betrachtung interessant erscheinen die Vorgänge bei der Oxydation der beiden Säuren zu studiren. Es handelte sich hierbei hauptsächlich darum, ob die Ketonsäuren der Popoff'schen Regel**) über Oxydation von Ketonen folgen, oder abweichend von diesen sich der Acetopropionsäure analog verhalten würden. In Bezug auf die Acetopropionsäure liegen außer den Angaben Nöldecke' und Conrad's noch etwas ausführlichere Versuche von

*) Diese Annalen 103, 130.

**) Dasselbat 145, 288; 161, 285; 162, 151.

Baßwitz *) vor, denen sich die neuesten Publicationen von Grote **) über die Oxydation der Lävulinsäure anschließen. Aus den Arbeiten der genannten Forscher erhellt nun zur Genüge, daß beim Oxydiren von Acetopropionsäure Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure resultiren. Die Vorgänge würden sich durch die beiden Gleichungen ausdrücken lassen :

und

wobei dem quantitativen Verlaufe nach die erste Gleichung die Hauptreaction zur Veranschaulichung bringt. Hieraus ist ersichtlich, daß die Acetylgruppe jedesmal unter Bildung von Kohlensäure und Wasser aus dem Methyl zerfällt, indem ihre CO-Gruppe unter Uebergang in die Carboxylhydratgruppe mit dem Kern in Verbindung bleiben und so zur Bildung zweibasischer Säuren Veranlassung geben kann. Ob dieß nun auch noch der Fall ist, wenn sich an der die Aethyl- und Carboxylhydratgruppe verbindenden Gruppe $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ Seitenketten, im einfachsten Falle Methyl, anlagern, ließe sich durch die im nachfolgenden beschriebenen Versuche eruiiren.

Wir haben ja in der β -Acetobuttersäure :

einfach eine β -Methylacetopropionsäure und in der β -Acetoisobuttersäure :

*) Dessen Inauguraldissertation. Würzburg 1877.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13, 384; vgl. auch diese Annalen **206**, 257.

eine α -Methylacetopropionsäure. Dieser Unterschied, ob Methyl in der α - oder β -Stellung steht, fällt aber weg, sobald statt der Acetylgruppe ebenfalls eine Carboxylhydratgruppe eintritt oder mit andern Worten: Beide isomere Ketonsäuren sollten wenn ihr Verhalten Oxydationsmitteln gegenüber dem der Acetopropionsäure entspricht, dieselbe Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure geben:

und

Die Versuche haben diese Annahmen bestätigt. Dafs die Oxydation zuweilen tiefer eingriff und es zur Bildung von Oxalsäure kam, ist wohl nicht zu verwundern und stört keinesfalls, schon wegen der geringen Menge, in der dieselbe auftritt, die Auffassung der Oxydationsvorgänge im Sinn obiger Gleichungen.

Was nun die Darstellungsmethoden der einzelnen Körper betrifft, die in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden so bieten dieselben wenig neues, sondern schlossen sich an die auf dem Gebiet der Acetessigestersynthesen stets wie derkehrenden und gerade darum erprobten und in hohem Grade ausgebildeten Verfahrensweisen an. Bei einigen Operationen habe ich, von analogen Fällen ausgehend, die ein

oder andere Modification mit günstigem Erfolg angewendet und dieß im folgenden, wegen der praktischen Seite, die derartige Versuche haben, erwähnt.

Ob die Ketonsäuren, deren Zahl durch die im folgenden niedergelegte Untersuchung von zweien auf vier gestiegen sind, zu einer Fortsetzung der Reihe geradezu einladen, scheint mir nach meinen Erfahrungen und denen eines Freundes, der mit der Darstellung von Aethylacetopropionsäuren beschäftigt ist, wegen des in vielen Fällen höchst unerquicklichen Verhaltens der Körper leider nicht sehr wahrscheinlich.

1. Darstellung des β -Methylacetsuccinsäureesters.

Als Ausgangsmaterial diente der schon von M. Conrad *) zu demselben Zwecke benutzte α -Brompropionsäureäthylester, dessen Darstellung ich mir durch einige bei analogen Fällen mit Erfolg angewandte Modificationen des Verfahrens erleichterte. Ich liefs nämlich den nach zweistündigem Erhitzen auf 150° in den mit Brom und Propionsäure beschickten Röhren entstandenen Bromwasserstoff beim Oeffnen der Capillare sofort von dem zur Aufnahme und Veresterung der α -Brompropionsäure dienenden Alkohol absorbiren, wodurch ich mir ein längeres Erhitzen mit Schwefelsäure ersparte, und dann führte ich die fractionirte Destillation des α -Brompropionsäureäthylesters im luftverdünnten Raume aus; so erhielt ich das Präparat in weitaus gröfserer Menge und in reinem Zustand, während bei der Destillation unter Atmosphärendruck der α -Brompropionsäureester sich bekanntlich stets zum Theil zersetzt. Ich erhielt eine unter einem Drucke von 160 mm bei 129 bis 132° übergehende farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen durchaus nicht veränderte. Die Einwirkung des so erhaltenen α -Brompropionsäureesters

*) Diese Annalen 188, 226.

auf Natracetessigester liefs ich nicht in der Weise vor sich gehen, wie dies M. Conrad bei der ersten Darstellung des β -Methylacetsuccinsäureesters gethan, sondern ich versuchte die von dem genannten Chemiker später *) angegebene verbesserte Methode zur Darstellung des Acetsuccinsäureesters auf den vorliegenden Fall zu übertragen: 12 g Natrium wurden in 140 g Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 72 g Acetessigester versetzt und nun in gröfseren Portionen 100 g α -Brompropionsäureester hinzugefügt. Nachdem zur Vollendung der Reaction noch einige Zeit im Wasserbade am Rückflusfkühler erhitzt worden war, wurde der Alkohol abdestillirt, das durch Lösen des Bromnatriums in Wasser sich oben abscheidende Oel mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Auch hier benutzte ich die Destillation im luftverdünnten Raum, um Ausbeute und Grad der Reinheit des Präparats zu steigern. Eine auf gewöhnliche Weise destillirte Probe des bei 165 mm Druck zwischen 225 und 228° übergegangenen Hauptantheils zeigte den Siedepunkt 256° und erwies sich bei einer Controlanalyse als reiner β -Methylacetsuccinsäureester:

0,0988 g gaben 0,0671 H_2O und 0,2071 CO_2 .

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$	Gefunden
C	57,39	57,17
H	7,83	7,77.

Verseifung des Methylacetsuccinsäureesters. — M. Conrad hatte bereits gezeigt, dafs bei Einwirkung concentrirter alkalischer Lösungen auf den in Frage stehenden substituirten Bernsteinsäureester sich der Hauptmenge nach die Reaction in der Weise vollzieht, dafs unter Abspaltung der Acetyl-

*) Diese Annalen 192, 157.

gruppe Methylbernsteinsäure entsteht; eine Reaction, die vollständig analog verläuft mit den von Wislicenus veröffentlichten Verseifungen der alkylsubstituirten Acetessigester. Conrad *) hat jedoch auch einen Versuch gemacht die zweite Richtung, nach welcher hin eine Spaltung eintreten konnte, klarzustellen und fand, als er eine Probe mit Barytwasser verseifte, ein syrupartiges, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Baryumsalz, das er als das einer β -Acetoisobuttersäure betrachtet. Nähere Angaben über diesen Punkt fehlten bisher und es lag mir daher ob, diese Seite der Spaltung des β -Methylacetsuccinsäureesters weiter aufzuklären.

Im Anfang wurde dasselbe Verfahren eingehalten und zwar wendete ich eine achtprocentige Barytlösung an. Die Abscheidung von Baryumcarbonat trat alsbald ein, und nach dem Neutralisiren mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats erhielt ich einen Syrup, welcher zur Trennung von dem gleichzeitig entstandenen, in Alkohol unlöslichen brenzweinsäuren Baryum mit Alkohol wiederholt ausgezogen wurde. Nachdem das alkoholische Filtrat durch Abdestilliren von der größten Menge des Alkohols befreit war, wurde der restirende Syrup wiederholt mit Wasser eingedampft, um jede Spur von Alkohol — die nachher zur Veresterung der Säure hätte Veranlassung geben können — zu vermeiden. Schließlich wurde die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat so lange mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt, als noch ein Rückstand beim Verdunsten desselben wahrgenommen wurde. Die auf diese Weise erhaltene rohe Säure wurde wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen, wobei schliesslich die Hauptmenge bei 247 bis 248° überging. Die Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen :

*) Diese Annalen 100, 228.

I. 0,188 g gaben 0,1259 H₂O und 0,3757 CO₂.

II. 0,1615 " " 0,1065 " " 0,3225 "

Hieraus berechnen sich die Werthe C zu 54,46 und 54,45 pC., H zu 7,44 und 7,33 pC., während die Formel C₆H₁₀O₄ 55,38 pC. C und 7,69 pC. H verlangt.

Ob der Mindergehalt an Kohlenstoff zurückzuführen ist auf eine kleine Menge Brenzweinsäureanhydrid, das vielleicht in Folge nicht ganz durchgeführter Trennung der Baryumsalze beigemengt war, oder auf eine bereits begonnene Zersetzung der Säure selbst, die allerdings leicht eintritt, wage ich nicht zu entscheiden; jedenfalls oxydirt sich die Säure schon beim Stehen an der Luft unter Dunkelung der anfangs farblosen Flüssigkeit.

Die frisch destillierte Säure vom Siedepunkt 247 bis 248° (uncorr.) stellt eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit dar, von eigenthümlich süßlichem, dem der Acetopropionsäure sehr ähnlichen Geruch. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz wird dieselbe zwar sehr dickflüssig, erstarrt aber nicht. An der Luft zieht sie begierig Wasser an; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung zersetzt kohlensaure Salze. Ihrer Entstehung nach kommt ihr die Formel einer β -Acetoisobuttersäure oder α -Methyl- β -Acetopropionsäure zu :

Bequemer und in besserer Ausbeute erhielt ich dieselbe Säure neben ihrem Aethylester beim Kochen des β -Methyl-acetsuccinsäureesters mit wässriger Salzsäure. Das Erhitzen am Rückflusskühler wurde so lange fortgesetzt, als durch vorgelegtes Barytwasser noch Kohlensäure nachgewiesen werden konnte. War dies nicht mehr der Fall, so wurde zunächst Alkohol, Wasser und Salzsäure abdestillirt und dann das von 200 bis 250° übergehende Gemenge der Säure mit ihrem

Ester aufgefangen. Die beiden lassen sich durch fractionirte Destillation nicht vollständig trennen, wohl aber durch Wasser, in welchem die Säure leicht, der Aethylester nicht löslich ist. Die Säure wird dann der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen, der abgeschiedene Ester aber mit geschmolzener Potasche getrocknet und fractionirt. Er geht nach wiederholter Destillation zwischen 206 und 208° über. Denselben Siedepunkt zeigte die aus der Säure durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Verbindung. Die Analyse ergab :

I.	0,205	g	gaben	0,1627	H ₂ O	und	0,4585	CO ₂ .
II.	0,1922	"	"	0,1577	"	"	0,4285	"
				Berechnet für			Gefunden	
				C ₈ H ₁₄ O ₃			I.	II.
C				60,76			61,00	60,82
H				8,86			8,82	9,11

Dieser β -Acetoisobuttersäureäthylester

stellt eine farblose ölige Flüssigkeit vom angegebenen Siedepunkte dar, die neutral reagirt, in ihrem Geruch an die Säure erinnert, mit Alkohol und Aether leicht mischbar und in Wasser nicht löslich ist. Beim Erhitzen mit wässrigem Kali entsteht leicht das Kaliumsalz der Ketonsäure, welche daraus durch Schwefelsäure frei gemacht und der wässrigen Lösung mit Aether entzogen wurde.

Was die Salze der β -Acetoisobuttersäure betrifft, so krystallisiren dieselben noch schwieriger als dieß seiner Zeit Nöldcke von der Acetopropionsäure angegeben hat. Das Kalium- und Natriumsalz, dann das Calcium- und Baryumsalz sind Syrupe, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und selbst bei monatelangem Stehen unter dem Exsiccator oder der Glocke der Luftpumpe keine Spur von Krystallisation zeigen. Durch fortgesetztes Trocknen gelingt es schließ-

lich, sie in eine stark gelb gefärbte, spröde, glasartige Masse zu verwandeln, die beim Stehen an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfließt.

Da ich unter solchen Umständen an eine Reindarstellung der betreffenden Salze kaum denken konnte, beschränkte ich mich auf die Untersuchung des Zink- und Silbersalzes, indeß mit nicht besserem Erfolge. Die freie Säure wurde mit Wasser gemischt, Zinkcarbonat eingetragen, einige Zeit gekocht, dann heiß filtrirt und mit Wasser nachgewaschen. Da sich aus dem farblosen Filtrat beim Erkalten nichts ausschied, wurde dasselbe eingedampft und hinterblieb nun das Zinksalz als schwach gelb gefärbter Syrup, der leicht in Wasser und Alkohol löslich war. Auch das Eindampfen und langsame Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung hatten denselben Erfolg. Ich liefs nun das Salz einige Zeit unter der Glocke der Luftpumpe stehen, dann, als hierdurch das Gewicht constant geworden, aber noch kein fester Körper erhalten war, trocknete ich dasselbe bei 100° bis zu constantem Gewicht. Hierbei ging der Syrup in eine spröde glasige Masse über, die leicht mit dem Platinspatel abgehoben werden konnte. Die dunklere Farbe, die das Salz indeß angenommen hatte, liefs eine bereits begonnene Zersetzung wahrscheinlich erscheinen, die denn auch bei der Analyse sich bestätigte.

I. 0,1134 g gaben 0,0556 H_2O , 0,1777 CO_2 und 0,0314 ZnO .

II. 0,1109 g „ 0,0556 „ 0,1750 „ „ 0,0307 „

Hieraus berechnet sich :

C	42,74	und	43,03	pC.
H	5,45	„	5,56	„
Zn	22,22	„	22,21	„

Ein neutrales Salz von der Formel $Zn(C_8H_5O_2)_2$ würde verlangen :

C_{16}	44,58
H_5	5,57
Zn	20,12
O_4	29,73
	100,00.

Als ich eine alkoholische Lösung des Zinksalzes mit Aether versetzte, schied sich dasselbe als weißes Pulver ab, das aber beim Abfiltriren des Aethers unter Verdunstung des letzteren aus der Luft Wasser anzog und zerfloß. Aus einem andern Theil der alkoholischen Lösung, die mit weniger Aether versetzt war, hatte sich nach einigen Tagen das Zinksalz als schöner eisblumenähnlicher, aber bei Luftzutritt sofort zerfließender Ueberzug an den Gefäßwandungen abgeschieden.

Eclatanter noch als beim Zinksalz trat die leichte Zersetzbarkeit der Salze der β -Acetoisobuttersäure zu Tage, als ich versuchte das Silbersalz darzustellen. Ich hatte zu diesem Zweck eine wässrige Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt und obwohl im Dunkeln gearbeitet wurde, trat doch schon nach weniger als einer Minute Schwarzfärbung des entstandenen Niederschlags ein, aus dem sich dann weder durch Auspressen noch Filtriren ein analysirbarer Theil abscheiden liefs.

Nicht anders war der Erfolg, als ich die mit Wasser versetzte Säure mit frisch bereitetem Silbercarbonat zusammenbrachte: obwohl ich den Zutritt des Lichtes sorgfältigst vermied, zersetzte sich die vom überschüssigen kohlensauren Silber abfiltrirte farblose Lösung, welche das Silbersalz der Ketonsäure enthielt und beim Erkalten im Exsiccator nichts abgeschieden hatte, sofort unter Schwarzfärbung beim Versuch des Eindampfens; ich filtrirte, dampfte wieder ab und beobachtete genau dieselbe Erscheinung. Da ich in Folge dessen von der Darstellung des Silbersalzes der β -Acetoisobuttersäure Abstand nehmen mußte, setzte ich das Eindampfen fort und erhielt schliesslich ein in Wasser unlösliches Silbersalz, das ich, obwohl die Menge zu gering war um weitere Versuche damit anzustellen, auf Grund der im folgenden mitgetheilten Versuche für brenzweinsaures Silber zu halten geneigt

bin. Ich will noch erwähnen, daß Versuche das Kupfer- und Bleisalz der Ketonsäure in festem Zustand abzuscheiden, ebenfalls zu keinem günstigen Resultate führten.

Oxydation der β -Acetoisobuttersäure. — Die Unbeständigkeit des Silbersalzes der β -Acetoisobuttersäure gab mir den nächsten Anlaß, die Zersetzungen zu studiren, denen die Ketonsäure bei Einwirkung oxydirender Mittel unterliegt. Nachdem ich durch einen Vorversuch mit Lävulinsäure, die mir Herr Professor Wislicenus gütigst zur Verfügung stellte und die den Arbeiten Conrad's zufolge wohl mit Sicherheit als das nächst niedere Homologe der β -Acetoisobuttersäure betrachtet werden darf, wahrgenommen hatte, daß mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein isolirbares Oxydationsproduct nicht zu erhalten ist *), dagegen Salpetersäure leicht nachweisbare Bernsteinsäure lieferte, beschränkte ich mich auch bei der Oxydation der Acetobuttersäuren auf letzteres Oxydationsmittel.

Die Oxydation der β -Acetoisobuttersäure mit verdünnter Salpetersäure geht nun auf sehr glatte Weise von statten. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß jedesmal in kleinen Porcellantiegeln oder Schalen geringe Mengen der Ketonsäure mit einem großen Ueberschuß verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Noch ehe das Wasser zum Sieden kommt, schäumt die Flüssigkeit auf, es entweichen Kohlensäure, Stickstofftri- und -tetroxyd und oft zeigten sich schon nach dem ersten Eindampfen in dem Rückstand Krystalle. Um nun die Oxydation vollständig durchzuführen, wurde so oft mit neuen Mengen von Salpetersäure eingedampft, bis der Rückstand, nachdem die Salpetersäure

*) Unterdessen hat Grote, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12, 334, dieselben Beobachtungen über diesen Punkt veröffentlicht.

durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser verjagt war, unter dem Exsiccator vollständig erstarrte. Diefs war denn auch in den meisten Fällen schon nach 8 bis 10maligem Erneuern der Salpetersäure der Fall.

Das erstarrte Säuregemisch zeigte deutlich zwei Krystallformen : nämlich die oft gut ausgebildeten Prismen der Oxalsäure und daneben eine aus kleinen Blättchen bestehende gelbliche Krystallmasse. Die wässrige Lösung der gebildeten Säuren wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag war nur gering. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, dann das Filtrat bei Seite gestellt und der Niederschlag mehrfach mit verdünnter Essigsäure ausgezogen. Nachdem so der mit niedergeschlagene brenzweinsäure Kalk entfernt war, wurde der Rest in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtrirt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und eine Probe davon zu einer Kalkbestimmung benutzt, die denn auch über das Vorhandensein von Oxalsäure keinen Zweifel liefs :

0,1075 g hinterliessen 0,412 CaO oder 38,32 pC., während oxalsaures Calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 38,36 pC. CaO verlangt.

Mit dem Calciumoxalat war nur wenig Pyrotartrat gefallen, wenigstens ergab der essigsäure Auszug eine zu weiteren Versuchen zu geringe Menge. Dagegen schieden sich beim Eindampfen des wässrigen Filtrats, das also neben Chlorammonium, Chlorcalcium, ketonsaurem Calcium (von nicht oxydirter Säure herrührend) die Hauptmenge des Calciumsalzes der entstandenen zweibasischen Säure enthalten mußte, sofort blättrige Krystalle aus, die abgehoben, abgeprefst, getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Dieselben scheinen indefs nicht ganz frei von Chlorammonium gewesen zu sein, wenigstens ergab der Versuch einer Krystallwasserbestimmung in dem unter der Luftpumpe bis zu constantem Gewicht getrockneten Salz bedeutend zu hohe

Zahlen. Nachdem das Gewicht der längere Zeit auf 150 bis 155° erhitzten Substanz constant geworden war, bestimmte ich den Calciumgehalt und fand in 0,0947 g Substanz 0,0311 g CaO mithin 23,45 pC. Ca.

Die beim weiteren Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle wurden in gleicher Weise behandelt und gaben :

0,103 g Substanz 0,0337 CaO oder 23,37 pC. Ca, welche beide Zahlen sehr gut übereinstimmen mit dem für brenzweinsäures Calcium (wasserfreies Salz) berechneten Werth.

Berechnet		Gefunden	
Ca	23,53	23,45	23,37.

Zur Darstellung der freien Säure versetzte ich die wässrige Lösung des Calciumsalzes (dasselbe löst sich nur schwer, scheidet sich aber dann, einmal gelöst, sehr langsam wieder ab) mit Bleiacetat, filtrirte von dem entstandenen Niederschlag ab und liefs denselben nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt von Schwefelwasserstoff zersetzen. Beim Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung hinterblieb eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Umkrystallisiren aus Wasser und Aether gereinigt wurde. Nach längerem Stehen unter der Glocke der Luftpumpe zeigte dieselbe den Schmelzpunkt 109,5°. Sie wurde sodann umgeschmolzen, einige Zeit bei 100° getrocknet und schmolz nun bei 111,5°, welcher Schmelzpunkt sich auch nach dem Umkrystallisiren aus Aether nicht mehr veränderte. Brenzweinsäure soll zwischen 111,5 und 112° schmelzen. Zu einer Analyse war die erhaltene Säuremenge zu gering, dagegen constatirte ich noch, dafs beim Erhitzen auf 160 bis 170° keine Kohlensäure gebildet wurde und kein Geruch nach Buttersäure auftrat, mithin es in der That Brenzweinsäure und nicht Aethylmalonsäure war, die sich gebildet hatte.

Darstellung des α -Methylacetsuccinsäureesters.

Der α -Methylacetsuccinsäureester :

wurde zuerst von Kressner *) beschrieben. Derselbe benutzte den von Conrad dargestellten Acetsuccinsäureester, liefs auf denselben nach der damals üblichen Methode Natrium einwirken und zersetzte den entstandenen Natriumacetsuccinsäureester mit Methyljodür :

Auch ich schlug anfangs zur Bereitung des α -Methylacetsuccinsäureesters diesen Weg ein und bekam ein den Angaben Kressner's vollständig entsprechendes Präparat. Ich versuchte dann denselben Körper vom Methylacetessigester ausgehend zu erhalten, indem ich diesen in Methylnatracetessigester verwandelte und darauf Monochloressigsäureäthylester einwirken liefs :

Allein diese Methode empfahl sich nicht, da die Ausbeute an Methylacetessigester bedeutend geringer war, als die an Acetsuccinsäureester bei der Darstellung aus Natracetessigester. Die beste Methode, die mir schliesslich die Hauptmenge des zur nachstehenden Untersuchung verwendeten

*) Diese Annalen 188, 187.

Esters lieferte, beruht auf der mittlerweile von Conrad und Limpach vorgeschlagenen Modification im Verfahren der Darstellung substituierter Acetessigester.

Acetsuccinsäureester wurde durch fractionirte Destillation möglichst vollständig gereinigt und nun zu einer Auflösung von Natrium (berechnete Menge : 1 At. Natrium auf 1 Mol. Ester) in Alkohol hinzugegeben. Nachdem sich das Gemisch wieder abgekühlt hatte, wurde durch einen in den Tubulus der mit Rückflusskühler verbundenen Retorte eingepaßten Tropftrichter nach und nach die berechnete Menge Methyljodür einlaufen gelassen, dann noch ein Drittheil der berechneten Menge Methyljodür als Ueberschuß hinzugefügt und einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Nachdem das Reaktionsgemisch neutral reagirte, wurde der Alkohol abdestillirt, dann der Rückstand mit Wasser versetzt, der Ester, der in der obenaufschwimmenden Oelschicht befindlich, abgehoben, getrocknet und destillirt. Nach wiederholter Rectification wurde von der zwischen 260 und 265° übergehenden Hauptmenge der zwischen 262 und 264° siedende Antheil zu einer Controlanalyse benutzt, deren Resultat denn auch die Reinheit des Körpers bestätigte.

0,137 g Substanz gaben 0,0972 H₂O und 0,2877 CO₂.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O ₆	Gefunden
C	57,39	57,27
H	7,83	7,81.

Erwähnen will ich noch, daß ich in der Erwägung, es könne ein Theil des angewandten Acetsuccinsäureesters noch unzersetzt geblieben sein, den unter 260° übergegangenen Fractionstheil mit dünnen Scheibchen Natrium versetzte, bis dasselbe nicht mehr gelöst wurde, das ungelöste entfernte, die der aufgenommenen Menge entsprechende Quantität Methyljodür zufügte, nochmals erwärmte und dann wie oben verfuhr. So erhielt ich schließlicb beinahe alles zwischen 260 und 265°

übergehend, welcher Antheil dann auch zur Verseifung größerer Mengen benutzt wurde.

Was die Spaltung des α -Methylacetsuccinsäureesters behufs Reingewinnung von Verseifungsproducten betrifft, so hat Kressner bereits nachgewiesen, daß concentrirte alkoholische Kalilösung Methylbernsteinsäure entstehen läßt. Von der Abspaltung der Kohlensäure und dem Auftreten einer Ketonsäure dagegen giebt er nur an, daß er nach Abscheidung des brenzweinsäuren Baryums in dem in Alkohol löslichen Theile einen amorphen Verdampfungsrückstand erhielt, dessen wässrige Lösung auf Schwefelsäurezusatz Baryumsulfat und mit Silbernitrat ein „unlösliches organisches Silbersalz“ ausschied, dessen geringe Menge ihn von weiterer Untersuchung abhielt.

Um nun diese Richtung des Verseifungsvorganges des α -Methylacetsuccinsäureesters aufzuklären, beziehungsweise die nach der Gleichung :

zu erwartende β -Acetobuttersäure zu erhalten, führte ich anfangs die Spaltung mit Barytwasser aus.

20 g des Esters wurden mit 20 g krystallisirtem Baryumhydrat (in 500 ccm Wasser gelöst) versetzt und 8 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt war, wurde vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei schließlic eine äußerst geringe Menge von in Alkohol unlöslichem Baryumsalz (Pyrotartrat) zurückblieb. Die alkoholische Flüssigkeit wurde eingedampft, mehrmals zur gänzlichen Vertreibung des Alkohols aus dem restirenden

Syrup mit Wasser zur Trockne gebracht, das Salz mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung wurde bis zur Erschöpfung mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Abdestilliren die rohe Ketonsäure als rothgelb gefärbte ölige Flüssigkeit hinterblieb. Schon bei der ersten Wiederholung der fractionirten Destillation ging fast alles von 240 bis 245° und hiervon die Hauptmenge von 241 bis 242° über. Die farblos destillirende Säure färbte sich nach einigem Stehen selbst in geschlossenen Gefäßen gelblich und gab bei der Analyse Zahlen, die wie bei der oben beschriebenen β -Acetoisobuttersäure den Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gegenüber der Formel ergaben :

I. 0,1507 g gaben 0,1004 H_2O und 0,2992 CO_2 .

II. 0,1581 g „ 0,1036 „ „ 0,3084 „

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,38	54,15	54,05
H	7,69	7,39	7,51.

Als ich später den Ester mit seinem doppelten Voium verdünnter Salzsäure kochte, erhielt ich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung nach Abdestilliren des Alkohols und der wässrigen Salzsäure ebenfalls ein zwischen 200 und 245° übergehendes Gemenge der Ketonsäure mit ihrem Aethylester, das sich mit Wasser in zwei Schichten schied. Die ölige Schicht enthält den Aethylester, die wässrige Lösung die Säure, die mit Aether ausgezogen wurde und den Siedepunkt 242° besaß.

Die auf die eine oder andere der angegebenen Methoden bereitete Säure ist eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die bei -12° in einem Gemisch von Eis und Kochsalz zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt, jedoch noch unter 0° wieder in den flüssigen Zustand übergeht. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, zieht an der Luft

begierig Wasser an und zersetzt sich unter Gelbfärbung auch in geschlossenen Gefäßen nach einiger Zeit. Ihrer Entstehung nach kommt ihr die Formel einer β -Acetobuttersäure oder β -Methylacetopropionsäure zu :

Sie zersetzt leicht alle Carbonate und bildet nur lösliche Salze. Im allgemeinen verhält sie sich der ihr isomeren β -Acetoisobuttersäure, von der sie sich durch ihren Siedepunkt und ihr Erstarrungsvermögen unterscheidet, ziemlich ähnlich. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze bilden, soweit dieselben dargestellt wurden, Syrupe, die für Reinigung und Analyse höchst unerquickliche Körper sind. Auch das Blei- und Zinksalz hinterbleiben aus wässriger Lösung nach längerem Trocknen als spröde glasartige Massen.

Das Zinksalz dagegen krystallisirt beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung des zuvor bei 100° getrockneten Salzes in weissen Warzen, die aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen und sich in der Wärme schon unter 100° bräunlich färben. In Folge dessen lieferte die Analyse für den Kohlenstoff etwas zu niedrige, für Zink entsprechend zu hohe Werthe :

- I. 0,1222 g gaben 0,0617 H₂O, 0,1911 CO₂ und 0,0830 ZnO.
 II. 0,1065 g „ 0,0546 „ 0,1674 „ „ 0,0285 „

	Berechnet für neutrales Salz Zn(C ₆ H ₉ O ₅) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	44,58	42,65	42,87
H	5,57	5,60	5,69
Zn	20,12	21,66	21,47.

Der Versuch das Silbersalz der β -Acetobuttersäure darzustellen scheiterte an denselben Hindernissen, wie sie oben bei der β -Acetoisobuttersäure beschrieben sind. Sowohl der mit Silbernitrat in der Lösung des Calciumsalzes erzeugte Niederschlag, als das anfangs farblose Filtrat von dem der

wässrigen Säure im Ueberschuss zugesetzten Silbercarbonat wurden nach kurzer Zeit schwarz, auch wenn der Zutritt des Lichts sorgfältig vermieden wurde. Beim Auswaschen beziehungsweise Eindampfen zersetzte sich das Silbersalz so weit, daſs von einer Reindarstellung nicht mehr die Rede sein konnte. Das Verhalten der β -Acetobuttersäure ähnelt also auch in diesem Punkte dem der ihr isomeren oben beschriebenen Säure ungemein.

Ein Derivat der Säure, das leicht zu reinigen war, ist der Aethylester, welcher bei der Verseifung des α -Methylacetsuccinsäureesters mit wässriger Salzsäure gleichzeitig neben der Ketonsäure sich bildet. Von letzterer wurde er durch Wasser geschieden, mit geschmolzener Potasche getrocknet und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 204 und 206° über und lieferte bei der Analyse zur Formel stimmende Zahlen :

I. 0,1213 g gaben 0,0938 H_2O und 0,2694 CO_2 .

II. 0,1198 g „ 0,2675 CO_2 *).

		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
C_8	60,76			60,41	60,89
H_{14}	8,86			8,59	—
O_3	30,38			—	—
		100,00.			

Dieser β -Acetobuttersäureäthylester :

ist eine ölige farblose Flüssigkeit, mischbar mit Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Natronlauge ging dieselbe wieder in das syrupartige Natriumsalz der Ketonsäure über, aus dem diese selbst dann

*) Wasserbestimmung verunglückte.

durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde.

Oxydation der β -Acetobuttersäure. — Die Oxydation der β -Acetobuttersäure wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die der β -Acetoisobuttersäure. Doch zeigte sich ein Unterschied der beiden Säuren darin, daß die normale β -acetylsubstituirte Buttersäure der Einwirkung verdünnter Salpetersäure stärker widersteht, als die Isoketonsäure. Auch bildete sich Oxalsäure in geringerer Menge. Das Endproduct der Oxydation dagegen war, wie zu vermuthen, dasselbe, nämlich Brenzweinsäure.

Nachdem die wiederholt mit Salpetersäure eingedampfte Ketonsäure nach dem Verjagen der ersteren nur eine trockne krystallinische Masse hinterliefs, wurde das Säuregemisch in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und durch Chlorcalcium gefällt. Es schied sich nur wenig Calciumsalz ab, welches auf einem Filter gesammelt und darauf erst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure ausgezogen wurde. Nach dem Trocknen bei 100° ergab eine Kalkbestimmung, daß sich Oxalsäure gebildet hatte :

0,1274 g gaben 0,0489 Asche oder 38,38 pC. CaO; oxalsaures Calcium verlangt 38,36 pC. CaO.

Mit diesem oxalsauren Kalk waren Spuren von brenzweinsaurem Calcium niedergeschlagen worden, die sich im essigsauren Auszug nach dem Verjagen der Säure fanden, zu weiterer Untersuchung aber zu gering waren. Die Hauptmenge mußte daher, wenn sich überhaupt Brenzweinsäure gebildet hatte, in Lösung geblieben sein. Das wässrige Filtrat wurde also eingedampft, durch mehrmaliges Ausziehen mit heißem Alkohol von dem noch vorhandenen β -acetobuttersauren Calcium befreit und nun der Rückstand in Wasser gelöst und durch 99 procentigen Alkohol gefällt; der voluminöse Niederschlag wurde auf einem Filter unter Absaugen

mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in eine Porcellanschale gebracht und im Trockenschranke längere Zeit auf 170° erhitzt. Nachdem so der durch den Alkohol mitgefällte Salmiak entfernt worden war *), wurde in Wasser gelöst, wegen einiger kleinen Verunreinigungen heifs filtrirt und nochmals mit Alkohol niedergeschlagen. Ein Theil des mit Alkohol ausgewaschenen Salzes wurde, nachdem es bei 150° bis zu constantem Gewicht getrocknet war, verbrannt, wobei 0,0923 g Substanz 0,0302 g Asche (CaO) hinterliessen, woraus sich 23,37 pC. Ca berechnen (23,53 pC. Ca verlangt die Formel des wasserfreien brenzweinsäuren Calciums). Ein anderer Theil des Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag von brenzweinsäurem Blei ausgewaschen und, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten klaren Lösung hinterblieb eine blättrige Krystallmasse, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser und Aether den Schmelzpunkt $110,1^{\circ}$ zeigte. Nachdem die Säure längere Zeit im geschmolzenen Zustand erhalten worden war, wurde die erstarrte, etwas gelblich gefärbte Masse aus Wasser umkrystallisirt und zeigte nach dem Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe den Schmelzpunkt $110,8^{\circ}$, der sich beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Aether auf $111,2^{\circ}$ erhöhte. Obwohl ich wegen der geringen Menge, in der ich die Säure nach den verschiedenen Reinigungen erhielt, auf die Angabe eines analytischen Datums verzichten muß, glaube ich doch dieselbe nach ihrem Schmelzpunkt, dem Verhalten ihrer Lösung und ihrer Salze als Brenzweinsäure beanspruchen zu dürfen. Dafs es keine Aethylmalonsäure war, deren Schmelzpunkt

*) Es schieden sich an einem über die Schale gestellten Trichter nur anfangs und auch da sehr geringe Mengen Chlorammonium ab.

bekanntlich mit dem der Brenzweinsäure (111,5 bis 112°) übereinstimmt, glaube ich aus dem Umstand schliessen zu dürfen, dafs beim Erhitzen der Säure auf ungefähr 180° weder Kohlensäure noch Buttersäure zu bemerken war.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen haben den vorausgesetzten Erfolg gehabt und die Zahl der Synthesen der Brenzweinsäure aus dem Acetessigester auf die Zahl von vier gebracht. Brenzweinsäure wird nämlich gebildet :

1) aus α -Methylacetsuccinsäureester mit concentrirtem Alkali :

2) aus β -Methylacetopropionsäure bei der Oxydation :

3) durch Verseifung der β -Methylacetsuccinsäureester :

4) durch Oxydation der α -Methylacetopropionsäure :