Desgleichen dürften bei zahlreichen anderen tautomeren Substanzen mit geringerem Molekulargewicht (wie z. B. bei den flüssigen Diketonen, der Blausäure und anderen) die Stabilitätsgrenzen der desmotropen Formen *unterhalb der gewöhnlichen Temperatur* liegen. Die Isolirung der isomeren Formen wäre in solchen Fällen nur bei sehr niedriger Temperatur möglich und dürfte wohl an experimentellen Schwierigkeiten scheitern.

Wenn ich auch glaube, dass auf Grund des heute vorliegenden experimentellen Materials derartige Vermuthungen mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit ausgesprochen werden können, so bin ich mir dabei doch wohl bewusst, dass sich allgemeine Regeln noch nicht ableiten lassen.

Ein sicheres Urtheil über die Stabilitätsgrenzen desmotroper Formen wird eben einstweilen nur durch eine eingehende chemische und physikalische Experimentaluntersuchung in jedem einzelnen Falle gewonnen werden können.

4. Capitel.

Ueber isomere Diacetbernsteinsäuren;

von L. Knorr und J. Schmidt.

Ebenso wie der Diacetbernsteinsäureester lässt sich auch die Diacetbernsteinsäure in isomeren Formen gewinnen.

Eine Säure vom Schmelzp. 160° hat der Eine von uns früher¹⁾ bei der Verseifung des Diacetbernsteinsäureesters mit

Beimengung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen werden. Es gelingt indessen nicht, auf diese Weise enolfreien Acetessigester zu erhalten, wie folgender Versuch zeigt:

Eine ätherische Lösung von 6 g Acetessigester wurde mit $\frac{4}{5}$ der äquivalenten Menge verdünnter (zweiprocentiger) eiskalter Natronlauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung zeigte nach dieser Behandlung noch die intensive Eisenchloridreaction.

Es geht daraus hervor, dass nach der Wegnahme der Enolform sich der Gleichgewichtszustand zwischen Keto- und Enolform sofort wieder herstellt.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 170.

starker Natronlauge erhalten. Sie ist damals wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung nicht eingehend untersucht worden. Wir werden diese Säure im Folgenden als γ -Diacetbernsteinsäure bezeichnen²⁾.

Eine zweite Diacetbernsteinsäure vom Schmelzp. 185—186° (β -Säure) haben wir inzwischen durch Umlagerung der γ -Säure vom Schmelzp. 160° mittels concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gewinnen können.

Das Lacton einer dritten Diacetbernsteinsäure endlich liegt nach der Untersuchung von Knorr und Haber³⁾ in der Isocarbopyrotritisäure vor, deren Formel

durch diese Untersuchung sicher gestellt ist. Diese dritte unbeständige Diacetbernsteinsäure ist also eine Enolform. Der zugehörige Ester ist der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene α -Ester. Wir werden die Säure dementsprechend fernerhin als α -Diacetbernsteinsäure bezeichnen, um diese Zusammengehörigkeit hervortreten zu lassen⁴⁾.

Bezüglich der Constitution von β - und γ -Säure vermuthen wir, dass sie in gleicher Beziehung zu einander stehen wie die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren. Ein abschliessendes Urtheil über diese Säuren, deren grosse Beständigkeit namentlich zur Zeit auffallend ist, haben wir indessen noch keineswegs gewinnen können und wir wollen deshalb vorläufig nur unsere Erfahrungen über die Bildungsweisen und Eigenschaften kurz registriren, indem wir uns die Erörterung der Isomerieverhältnisse für eine spätere Abhandlung vorbehalten.

²⁾ Früher α -Säure; Knorr und Haber[•], Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1164. Mit Rücksicht auf die von Claisen gebrauchte Bezeichnungsweise ist eine Aenderung nöthig geworden.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1158.

⁴⁾ Die frühere Bezeichnung β -Säure (Knorr und Haber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1160) kommt damit in Wegfall (vergl. Fussnote 2).

γ -Diacetbernsteinsäure.

Der früher von dem Einen von uns gegebenen Beschreibung der Darstellungsweise⁵⁾ haben wir nichts Neues hinzuzufügen. Trotz zahlreicher Versuche, auf die hier nicht eingegangen werden soll, ist es bisher nicht geglückt, die Ausbeute günstiger zu gestalten.

Man erhält aus 40 g Diacetbernsteinsäureester nicht mehr als circa 5 g der reinen⁶⁾ γ -Säure.

Einmal wurde durch Zufall, wohl in Folge einer kürzeren Dauer der Verseifung oder in Folge der niedrigen Winter-temperatur, an Stelle der erwarteten γ -Diacetbernsteinsäure ihr saurer Ester gewonnen, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Wiederholte Analysen der γ -Diacetbernsteinsäure weisen wie die früheren auf die Formel $C_8H_{10}O_6$.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1170.

⁶⁾ Als Hauptproduct resultirt stets ein saurer Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Destillirt man diesen Syrup, so tritt lebhafte Kohlensäure-entwicklung ein und es geht ein Oel über, das nach mehrtägigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt. Die mit Aether gewaschenen Krystalle werden zweckmässig zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt und stellen dann weisse, glänzende Nadeln dar, die bei 164° schmelzen.

Die Verbindung ist eine Säure von der Formel $C_7H_{10}O_4$. Sie ist wahrscheinlich aus einer im Syrup enthaltenen Säure $C_8H_{10}O_6$ (γ -Diacetbernsteinsäure oder einer damit isomeren Säure?) unter Abspaltung von Kohlensäure entstanden:

0,1685 g gaben 0,3260 CO_2 und 0,0966 H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{10}O_4$	Gefunden
C	53,16	52,79
H	6,33	6,37

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig und kaltem Wasser. Aus der wässrigen Lösung fällt ammoniakalische Silberlösung ein krystallinisches Silbersalz.

Mit Eisenchlorid zeigt die Säure keine Farbenreaction.

I. 0,1236 g gaben 0,2158 CO₂ und 0,0550 H₂O.

II. 0,1532 g „ 0,2673 CO₂ „ 0,0687 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	47,52	47,61	47,58
H	4,95	4,94	4,98
O	47,52	—	—

Das *Phenylhydrazinsalz der Säure*, erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösung gleicher Theile Säure und Phenylhydrazin, entspricht der Formel C₈H₁₀O₆ + 2C₆H₈N₂.

0,1437 g gaben 0,3013 CO₂ und 0,0868 H₂O.

0,1739 g „ 21,3 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₈ N ₄ O ₆	Gefunden	
C	57,41	57,19	
H	6,22	6,71	
N	13,39	13,58	

Es ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig und erleidet beim Kochen der wässrigen oder essigsauren Lösung Zersetzung.

Das *Silbersalz der γ-Diacetbernsteinsäure* fällt auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung zur wässrigen Lösung der Säure als amorpher Niederschlag aus, der wegen seiner Zersetzlichkeit nicht umkrystallisirt werden kann. Wir konnten das Salz deshalb nicht in völlig reinem Zustande gewinnen, führen aber die analytischen Ergebnisse trotzdem an, weil sie über die zweibasische Natur der Säure keinen Zweifel lassen.

0,1350 g gaben 0,0710 Ag, 0,1038 CO₂ und 0,0253 H₂O.

0,2150 g „ 0,1134 Ag.

	Berechnet für C ₈ H ₈ Ag ₂ O ₆	Gefunden	
Ag	51,8	52,6	52,8
C	23,3	21,9	—
H	1,9	2,0	—

Pyrrol- oder Pyrazolderivate konnten wir bis jetzt aus der γ-Diacetbernsteinsäure nicht gewinnen.

γ -Diacetbernsteinestersäure.

Diese Säure wurde, wie oben bemerkt, bei einem Versuche zur Darstellung der γ -Diacetbernsteinsäure durch Zufall gewonnen.

Sie krystallisirt aus einem Gemisch von zwei Theilen Aether mit einem Theil Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 150—152° unter Zersetzung schmelzen.

- I. 0,1499 g gaben 0,2876 CO₂ und 0,0811 H₂O.
 II. 0,1215 g „ 0,2328 CO₂ „ 0,0640 H₂O.
 III. 0,1640 g „ 0,3133 CO₂ „ 0,0889 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₀ H ₁₄ O ₆	I.	II.	III.
C	52,17	52,33	52,26	52,10
H	6,09	6,01	5,85	6,02

Das Molekulargewicht der Säure, nach der Gefrierpunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt, wurde 209 und 214 gefunden; berechnet für C₁₀H₁₄O₆ 212.

Die Säure ist schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

Sie liess sich durch Verseifung in die γ -Diacetbernsteinsäure vom Schmelzp. 160° überführen.

Analyse dieser Säure:

0,1806 g gaben 0,3128 CO₂ und 0,0821 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₆	
C	47,52	47,23
H	4,95	5,05

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird die Estersäure ebenso wie die γ -Diacetbernsteinsäure in β -Diacetbernsteinsäure vom Schmelzp. 185° übergeführt.

Analyse der so erhaltenen Säure:

0,1307 g gaben 0,2267 CO₂ und 0,0581 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₆	
C	47,52	47,32
H	4,95	4,94

Eine Beziehung der Estersäure zu dem Isocarbopyrotritar-säureester (Lacton der α -Diacetbernsteinstersäure) konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

β -Diacetbernsteinsäure.

Diese Säure entsteht⁷⁾, wie oben bereits erwähnt, sowohl aus der γ -Diacetbernsteinsäure wie aus deren saurem Ester durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Zur Darstellung dient zweckmässig folgendes Verfahren: 5 g γ -Diacetbernsteinsäure werden mit 15 ccm concentrirter Schwefelsäure rasch auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in 50 ccm Eiswasser eingegossen. Nach kurzer Zeit scheiden sich circa 4,5 g Krystalle aus, die sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen lassen. Man erhält so durchsichtige, farblose Würfel, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen.

- I. 0,1307 g gaben 0,2267 CO₂ und 0,0581 H₂O.
 II. 0,1312 g „ 0,2278 CO₂ „ 0,0587 H₂O.
 III. 0,1555 g „ 0,2701 CO₂ „ 0,0724 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₆	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,52	47,32	47,35	47,37
H	4,95	4,94	4,97	5,17

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die isomere γ -Säure.

Das Studium dieser Säuren wird fortgesetzt.

⁷⁾ Einmal wurde die β -Diacetbernsteinsäure auch aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Verseifung mit Natronlauge direct erhalten, als die alkalische Lösung des Esters sehr lange (circa 14 Monate) vor der Verarbeitung gestanden hatte.