filtrirten Flüssigkeit als zähe amorphe Masse erhalten, welche bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Mit kaltem und heißem Wasser mischt sich der Syrup in jedem Verhältnisse und wird dann durch Alkoholzusatz wieder unverändert abgeschieden.

Die wässrige Lösung dieses Zinksalzes läßt auf Zusatz von Silbernitrat ein weißes amorphes, in Wasser ganz unlösliches, sehr beständiges Silbersalz fallen, das sich auch bei 100 bis 110° nicht verändert. Von demselben gaben :

I. 0,2943 Grm. 0,1765 Ag.

II. 0,2570 „ 0,0540 H₂O, 0,1901 CO₂ und 0,1538 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₆	20,00	—	20,17
H ₈	2,22	—	2,33
Ag ₂	60,00	59,97	59,84
O ₄	17,78	—	—
	<hr/> 100,00.		

Ueber weitere, die α -Methylglutarsäure betreffende Untersuchungen wird später gelegentlich Bericht erstattet werden.

54. Synthese der Brenzweinsäure durch Vermittelung von α -Methylacetsuccinsäureester ;

von G. Kressner.

Vor einiger Zeit berichtete M. Conrad *) über die Synthese der Brenzweinsäure durch Vermittelung des bei 257 bis 259° siedenden β -Methylsuccinsäureesters, welcher leicht

*) Diese Annalen 188, 226.

aus Natracetessigester und α -Brompropionsäureester erhalten werden kann :

und beim Kochen mit concentrirter Kalilauge größtentheils in Methylsuccinsäure, die gewöhnliche Brenzweinsäure, übergeht :

Wenn, wie eigentlich nicht mehr zu bezweifeln, die in obigen Formeln ausgedrückten Ansichten über die Constitution des Acetessigesters und seiner Derivate richtig sind, so muß dieselbe Methylsuccinsäure sich dadurch gewinnen lassen, daß man in Acetsuccinsäureester Natrium löst, den so gewonnenen Natracetsuccinsäureester mit Jodmethyl in α -Methylacetsuccinsäureester überführt :

und letzteren mit Aetzkalken spaltet :

Herr Professor Wislicenus beauftragte mich, diese Vermuthung experimentell zu prüfen.

Als Ausgangsmaterial diente der von M. Conrad *) zuerst rein dargestellte Acetsuccinsäureester, den ich mir in größeren Mengen nach der am bezeichneten Orte gegebenen Vorschrift bereitete. Als derselbe, mit dem gleichen Volum Benzol vermischt, mit Natrium zusammengebracht wurde, löste sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Beim Nachlassen der Wirkung wurde dieselbe durch Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Dampfbade unterstützt und so fast genau 1 At. des Metalls in je 1 Mol. Acetsuccinsäureester eingeführt. Wurde nun der noch heißen Natracetsuccinsäureesterlösung Jodmethyl (1 Mol. auf 1 At. Natrium) zugegeben, so trat sofort Abscheidung von Jodnatrium ein, welche nach zweistündigem Erwärmen vollendet war. Es wurde nun Wasser bis zur Lösung des Salzes zugesetzt, die oben aufschwimmende ölige Schicht abgehoben, durch eingetragenes trockenes Kaliumcarbonat entwässert und der Rectification unterworfen. Unterhalb 90° ging Benzol über, dann stieg das Thermometer rapide bis oberhalb 200° . Zwischen 240 und 260° wurde ein nicht unbeträchtlicher Theil der Flüssigkeit aufgefangen, aus dem durch wiederholtes Fractioniren etwas unveränderter Acetsuccinsäureester abgeschieden werden konnte. Die Hauptmenge des Products aber destillirte zwischen 260 und 265° und gab schliesslich den bei 263° siedenden reinen α -Methylacetsuccinsäureester als fast farbloses, schwach riechendes Oel von 1,067 spec. Gewicht. Die Ausbeute betrug 30 pC. vom Gewichte des angewendeten Acetsuccinsäureesters.

Bei der Elementaranalyse wurden in der That Zahlen erhalten, welche der vermutheten Formel $C_{11}H_{18}O_5$ entsprachen :

I.	0,5767	Grm.	gaben	0,3820	H_2O	und	1,2136	CO_2 .
II.	0,2742	"	"	0,1944	"	"	0,5757	"

*) Diese Annalen 188, 219.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₁	57,39	57,40	57,26
H ₁₈	7,83	7,36	7,88
O ₆	34,78	—	—

Die Spaltung des α -Methylacetsuccinsäureesters wurde durch mehrstündiges Kochen mit einem beträchtlichen Ueberschusse sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung bewerkstelligt. Es schied sich dabei nur sehr wenig kohlen-saures Kalium ab, ein Beweis dafür, daß die Kohlensäure-Ketonspaltung nur spurenweise eingetreten war. Die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde darauf mit Kohlensäuregas gesättigt, zur Trockne verdampft und der aus Kaliumsalzen bestehende Rückstand mit heißem starkem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Im Rückstande befand sich nur kohlen-saures Kalium, organisch-saure Salze waren vollständig in Lösung gegangen und blieben beim Abdestilliren des Alkohols als hellbraune, an der Luft leicht feucht werdende Masse zurück. Letztere wurde mit mäßig verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit oft mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Abdestilliren des letzteren zurückbleibende saure Flüssigkeit wurde aus dem Oelbade destillirt, bis die Temperatur der Dämpfe gegen 130° betrug. Das Uebergehende war eine leicht bewegliche, ganz wie Essigsäure riechende und schmeckende farblose Flüssigkeit, der Rückstand dagegen bestand aus einem bräunlichen Syrup, welcher nach einigen Tagen fast vollkommen krystallinisch erstarrte.

Zur Identificirung der destillirten Säure wurde dieselbe mit verdünntem Ammoniak genau neutralisirt, darauf durch Zusatz von Silbernitrat ein weißer glänzender krystallinischer Niederschlag gefällt, letzterer gesammelt, abgepresst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten schossen

die höchst charakteristischen platten perlglänzenden Nadeln des Silberacetats an, welche nach dem Trocknen analysirt wurden.

0,0942 Grm. gaben 0,0180 H_2O nebst 0,0494 CO_2 und 0,0609 metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden
C_2	14,37	14,30
H_2	1,80	2,12
Ag	84,67	64,65.

Um von der im nichtdestillirenden Antheile des Säuregemisches vorhandenen krystallinischen Methylsuccinsäure die wahrscheinlich in geringen Mengen vorhandene, durch Kohlensäureabspaltung aus dem α -Aethylacetsuccinsäureester entstandene β -Acetobuttersäure :

zu trennen, benutzte ich das von Conrad zur Scheidung von Bernsteinsäure und Acetopropionsäure eingeschlagene Verfahren. Das krystallisirende Säuregemisch wurde in Barytwasser gelöst, die neutrale Flüssigkeit zum Syrup verdunstet und allmählig mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich kein festes Barymsalz mehr ausschied. Es wurde nun filtrirt und die alkoholische Lösung, welche das Barymsalz der Keton-säure enthalten mußte, abgedunstet. Der amorphe Rückstand war, entsprechend der sehr geringen Bildung von Kohlensäure bei der alkalischen Spaltung des ursprünglichen Esters, ganz unbedeutend. Seine wässrige Lösung gab auf Schwefelsäurezusatz eine Fällung von Baryumsulfat, mit Silbernitrat ein unlösliches organisches Silbersalz, dessen Menge zu weiterer Untersuchung nicht ausreichte.

Das durch absoluten Alkohol abgeschiedene Barymsalz wurde in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und noch-

mals durch Alkohol gefällt. Es bildete nun ein weißes krystallinisches Pulver, welches oberhalb 100° Wasser verlor, ohne daß die Gewichtsabnahme indessen einem bestimmten Molecularverhältnisse entsprochen hätte. Da augenscheinlich ein Gemenge der verschiedenen Krystallwasserverbindungen des brenzweinsäuren Baryums vorlag, so wurde bei 150° bis zu constantem Gewichte getrocknet und der Rückstand analysirt.

I. 0,2472 Grm. gaben 0,0542 H₂O, 0,1654 CO₂ und 0,1824 BaCO₃.

II. Aus 0,1825 Grm. wurden erhalten 0,0340 H₂O, 0,1235 CO₂ und 0,1347 BaCO₃.

Die gefundenen Werthe entsprechen somit den für *Baryummethylsuccinat* berechneten :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₅	22,47	22,74	22,95
H ₈	2,25	2,44	2,07
Ba	51,31	51,30	51,33
O ₄	23,97	—	—
<hr/>			
100,00.			

Die wässrige Lösung des Baryumsalzes wird durch Silbernitrat schleimig gefällt, doch wird der Niederschlag bei längerem Verweilen unter Wasser allmählig compacter und körnig. Er wurde gesammelt, ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet. Bei der Analyse wurden erhalten :

I. aus 0,2265 Grm. 0,0389 H₂O, 0,1421 CO₂ und 0,1413 Ag.

II. „ 0,1580 „ 0,0252 „ 0,1004 „ „ 0,0984 „

Aus diesen Zahlen berechnen sich der Formel des *Silbermethylsuccinats*, C₅H₈Ag₂O₄, entsprechende Werthe :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₅	17,34	17,11	17,33
H ₈	1,73	1,91	1,77
Ag ₂	62,43	62,38	62,28
O ₄	18,50	—	—
<hr/>			
100,00.			

Als das in Wasser suspendirte Silbersalz mit Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt und die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung eingedampft worden war, erstarrte der Rückstand zu einer fast farblosen Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Aether wurde die freie Säure vollkommen weiß vom Schmelzpunkte $111,5^{\circ}$ erhalten. Letzterer veränderte sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren nicht und kam bei fractionirter Krystallisation allen Einzelantheilen gleichmäfsig zu.

Bei der Elementaranalyse ergaben :

I. 0,1439 Grm. Substanz 0,0800 H_2O und 0,2400 CO_2 ,

II. 0,1293 " " 0,0690 " " 0,2140 "

d. h. Zahlen, welche vollkommen befriedigend zu den theoretischen Werthen der Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, passen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_5	45,45	45,49	45,15
H_8	6,06	6,18	5,93
O_4	48,49	—	—

Die Säure kann daher, ihrem Schmelzpunkte nach, nur Brenzweinsäure oder Aethylmalonsäure sein. Die letztere Möglichkeit wird aber dadurch ausgeschlossen, dafs bei auch lange dauerndem Erhitzen auf 150 bis 160° und darüber keine Spur von Kohlensäure oder Buttersäure gebildet wurde, während Aethylmalonsäure dabei leicht und glatt zerfällt *).

*) Wislicenus und Urech, diese Annalen **165**, 95.