Kalilauge oder mit Barytwasser entweder mehrbasische Säuren oder Ketonsäuren liefern werden. Da ferner Acetsuccinsäureester, eben so wie die monoalkylsubstituirten Acetessigester, noch ein Wasserstoffatom durch Natrium ersetzen läfst, so scheint es auch wahrscheinlich, alle möglichen substituirten Bernsteinsäuren darstellen zu können.

XLII. Ueber eine Synthese der Brenzweinsäure aus Acetessigester;

von *Demselben.*

Um zu prüfen, ob die zuletzt angeführte Voraussicht eine richtige ist und ob man nach Belieben die Verseifung in der einen oder anderen Richtung vor sich gehen lassen kann, versuchte ich noch eine Synthese der *Methylbernsteinsäure.* Fügt man zu der klaren gesättigten warmen Lösung von Natrium in mit Benzol verdünntem Acetessigester allmälig die dem angewandten Natrium entsprechende Menge von α-Brompropionsäureäthylester, so wirkt derselbe unter Abscheidung von Bromnatrium ein. Nachdem man die Reaction durch zweistündiges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade zur Vollendung gebracht hat, läfst man erkalten, versetzt mit Wasser und isolirt die obenauf schwimmende Schicht mit Hülfe eines Scheidetrichters, trocknet sie mit geschmolzenem Kaliumcarbonat und destillirt aus der abfiltrirten Flüssigkeit zunächst das Benzol auf dem Wasserbade ab und rectificirt dann den Rückstand mehrmals über freiem Feuer.

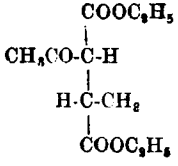
Die gröfste Menge der übergehenden Flüssigkeit siedet zwischen 257 und 259°.

Durch die Analyse erwies sich dieselbe als Methylacetsuccinsäureester.

I. 0,167 Grm. gaben 0,1206 H_2O und 0,3526 CO_2.
II. 0,1615 „ „ 0,1120 „ „ 0,3390 „

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{11}	57,39	57,58	57,31
H_{18}	7,83	8,02	7,70
O_5	34,78	—	—
	100,00.		

Dieser *β-Methylacetsuccinsäureester* :



ist wieder im Stande, ein Natriumatom aufzunehmen und wird später von Fr. von Hardtmuth, der denselben auf Veranlassung von Herrn Prof. Wislicenus als Ausgangsmaterial für die Synthese einer Dimethylbernsteinsäure benutzte, ausführlicher beschrieben werden. Der Ester, von dem mir bisher nur eine geringe Quantität zur Verfügung stand, wurde mit concentrirter Kalilauge verseift und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach der nebenbei gebildeten Essigsäure nicht mehr zu bemerken war. Der stark saure Rückstand wurde mit Barytwasser neutralisirt und durch Zusatz von Alkohol zu der concentrirten Salzlösung das brenzweinsaure Baryum gefällt, während das β-acetoisobuttersaure Baryum in Lösung blieb.

Nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol wurde der Niederschlag nochmals in Wasser gelöst und dann im lufttrockenen Zustande der Analyse unterworfen.

0,3029 Grm. gaben 0,0900 H_2O, 0,179 CO_2 und 0,1957 $BaCO_3$.

	Brenzweinsaures Baryum $C_5H_6O_4Ba + 2H_2O$		Gefunden
C_5	60	19,80	20,05
H_{10}	10	3,30	3,30
O_6	96	31,69	—
Ba	137	45,21	44,93
	303	100,00.	

Die wässerige Lösung des Baryumsalzes wurde mit Silbernitrat gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte klare Lösung wurde eingeengt und daraus Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 112° lag. Die Analyse ergab aus :

0,1252 Grm. Substanz 0,0674 H_2O und 0,2078 CO_2.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel der Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure.

	Berechnet		Gefunden
C_5	60	45,53	45,27
H_8	8	6.01	5,99
O_4	64	48,46	—
	132	100,00.	

Als ferner eine kleine Menge von β-Methylacetsuccinsäureester mit Barytwasser gekocht wurde, schied sich Baryumcarbonat ab und die filtrirte, durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirte Lösung gab beim Eindampfen einen Syrup, der sich in absolutem Alkohol löste und deshalb, obgleich hierfür bis jetzt noch keine Analyse als Beleg beigebracht werden kann, sicher als β-acetoisobuttersaures Baryum angesprochen werden darf.