Ueber die Umsetzung von Bibrombernsteinsäureester mit Zink;

von

Ad. Claus.

In dem letzten Heft dies. Journ. S. 586 ff. beschäftigen sich A. Michael und O. Schulthess bei Gelegenheit ihres Aufsatzes „Zur Kenntniss der Halogenentziehung u. s. w.“ auch mit der in der Ueberschrift genannten, vor etwa 10 Jahren von mir in Gemeinschaft mit K. Tenner studirten Reaction. Sie haben unsere Versuche wiederholt, und während sie die factischen Resultate derselben so, wie sie schon damals von uns beschrieben sind, im Allgemeinen wie im Einzelnen durchaus bestätigen müssen, wenden sie sich gegen die von uns der Reaction gegebene Deutung und erklären dieselbe als „unrichtig!“

Nun muss ich gestehen, läuft es im Wesentlichen und der Sache nach ganz auf das Gleiche hinaus, ob man — so, wie wir es in Analogie zur Bildung von Jodzinkäthyl ($\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Zn} \cdot \text{J}$) aus Jodäthyl und Zink gethan haben — annimmt, dass bei der Einwirkung von Zink auf Bibrombernsteinsäureester zuerst die intermediäre Zinkverbindung der folgenden Constitution:

entsteht, welche sich dann unter den geeigneten Umständen leicht spaltet in Zinkbromid und Fumarsäureester; oder ob man, wie Michael und Schulthess, annimmt, dass das Zinkatom direct, ohne erst ein solches intermediäres, Zink enthaltendes Produkt entstehen zu lassen, gleich auf einmal die beiden Bromatome der organischen Verbindung entzieht unter Bildung von Zinkbromid und von demselben Fumarsäureester. Und ich würde nicht daran

¹⁾ Ber. 15, 1847. — Siehe d. Nähere: Karl Tenner, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1882, S. 12 ff.

gedacht haben, meinerseits an diese von Michael und Schulthess provocirte theoretische Controverse — ob das notorisch entstehende Produkt von der, der oben angeführten Formel entsprechenden, empirischen Zusammensetzung wirklich eine leicht zerfallende Verbindung von der supponirten Constitution ist, oder ob dasselbe nur eine mechanische Auflösung von Bromzink in Fumarsäureester darstellt — auch nur ein Wort der Discussion zu wenden, wenn nicht in dem Aufsatz von Michael und Schulthess¹⁾ behauptet wäre, es werde von ihnen der Beweis gebracht, dass die von mir dem Vorgang gegebene Deutung nicht richtig sei, und wenn mir nicht geradezu der Vorwurf gemacht wäre:

„ich hätte, wie es schiene, die (von mir selbst constatirte) Thatsache (dass der Syrup beim Destilliren mit Wasserdampf den Fumarsäureester quantitativ liefert) nicht genügend berücksichtigt.

Diesen, wie man gleich sehen wird, absolut unmotivirten Vorwurf aber kann ich nicht ohne gründliche Abwehr hingehen lassen, um so weniger, als die von Michael und Schulthess daran angeknüpften Insinuationen, durch die wohl der vorher versprochene Beweis für die Unrichtigkeit meiner Deutung geliefert werden sollte, einer ebenso ernstlichen Berichtigung, resp. Widerlegung in doppelter Hinsicht bedürfen.

Wenn nämlich in Fortsetzung des vorstehenden Citates S. 591 von Michael und Schulthess gesagt ist:

„da Verbindungen von der oben angegebenen Constitution mit Wasserdampf behandelt nach bekannter Analogie nicht den Fumarsäureäther, sondern . . . Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäure-Aether . . . liefern sollten.“

so dürfte es Michael wie Schulthess wohl recht schwer werden, auch nur einen Analogiefall aufzubringen, der bewiese, dass Verbindungen der oben angegebenen Structur beim Zusammenkommen mit Wasser in niederer oder höherer Temperatur nicht auch ohne directe Bethheiligung desselben an der Umsetzung eine Zersetzung durch einfache Spaltung erleiden können. Speciell in dem vorliegenden Falle aber wird, wenn man einen Analogieschluss ziehen will, die Vorliebe in Betracht

¹⁾ S. 588 unten.

²⁾ S. 591 oben.

zu ziehen sein, mit welcher im Allgemeinen die Bromderivate der Bernsteinsäure Bromwasserstoff abzuspalten und die entsprechenden Fumarsäurederivate zu erzeugen pflegen; und, um nur ein Beispiel anzuführen, gegenüber der bekannten Reaction, dass das Baryumsalz der Bibrombernsteinsäure beim Behandeln mit Wasserdampf, wie auch beim Kochen mit Wasser, Bromwasserstoff abspaltet unter Uebergang in die sogenannte Brommaleinsäure, — muss es im Gegentheil nach dieser bekannten Analogie ganz plausibel sein, dass der Zinkobibrombernsteinsäureester leicht auch bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Fumarsäureester Zinkbromid abspaltet.

Ist damit nun wohl schlagend gezeigt, dass der Vorwurf „ungenügender Berücksichtigung bekannter Thatsachen“ nicht mich trifft, mit viel grösserer Berechtigung vielmehr den Urheber desselben zurückgegeben werden könnte, so gestaltet sich für die Herren Michael und Schulthess noch viel fataler ihre weitere, meiner Belehrung gewidmete Behauptung:

„dass die besprochenen Zinkverbindungen bei der Umsetzung mit Wasserdampf Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäure-Ester liefern sollten.“

Das heisst doch nichts Anderes, als: Die Umsetzung zwischen der Gruppe: $\text{C} - \text{Zn} - \text{Br}$ und Wasser erfolgt derart, dass der Hydroxylrest des letzteren an den Kohlenstoff — und der Wasserstoff wohl an das Zink? — sich anlagert, wie die folgende Gleichung ausdrückt:

Darin aber liegt ein chemischer Denkfehler vor, der mich wohl einer jeden weiteren Kritik überhebt.

Freiburg i. B., im Juni 1891.