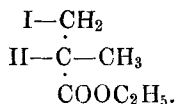


Darüber, wie sich III (Methylacetessigester) verhält, soll später berichtet werden.

Mit dem von mir erbrachten Nachweis, dass α -Bromisobuttersäureester in der That in Methacrylsäure gespalten werden kann, und durch die neueren Versuche von K. Auwers ist zwar die von letzterem gegebene Auffassung des Vorganges sehr wahrscheinlich geworden, aber die Annahme, dass der Bromisobuttersäureester in Methacrylsäureester intermediär zerfällt, lässt es doch unerklärt, warum letzterer sich mit Kohlenstoff I und nicht mit II an den Methylmalonsäureester anlagert.



185. C. A. Bischoff: Die dynamische Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bernsteinsäuregruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

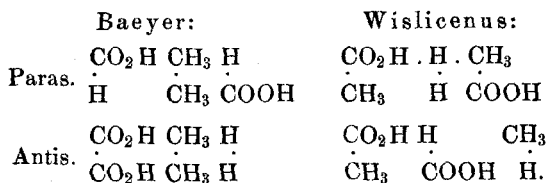
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die einzige Erklärung für die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Prozesse scheint mir zur Zeit nur die dynamische Theorie zu bieten, wie ich dieselbe früher auseinandergesetzt habe. Die dieser Theorie zu Grunde liegenden Vorstellungen geben gleichzeitig Aufschluss über die Isomerieverhältnisse und die eigenthümlichen Umlagerungserscheinungen, welche bei den substituirten Bernsteinsäuren beobachtet worden sind.

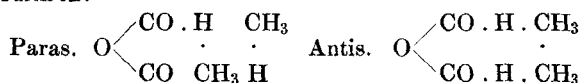
Ich schicke voraus, dass alle bisher mit Sicherheit erwiesenen Isomeriefälle im vollständigen Einklang mit der van't Hoff'schen Theorie stehen, so dass eigentlich keine besonderen theoretischen Erörterungen nothwendig wären. Aber die van't Hoff'sche Theorie giebt auch nach ihrer bekannten Erweiterung durch meinen verehrten Lehrer J. Wislicenus keinen Grund an für die beobachteten Umlagerungen, ja gerade die Ausführungen von Wislicenus über das, was er die »meist begünstigte Configuration« nennt, stehen nicht im Einklang mit manchen Thatsachen. Hierauf hat schon A. von Baeyer¹⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die geometrisch isomeren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 180 ff.

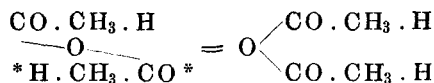
Hexahydrophthalsäuren hingewiesen. A. von Baeyer kommt daselbst zu dem Schluss, dass nicht, wie Wislicenus meint, Carboxyl von Methyl stärker angezogen wird, als Methyl von Methyl. So giebt er für die beiden Dimethylbernsteinsäuren folgende, räumlich zu denkenden Symbole, denen ich die aus Wislicenus Hypothese resultirenden gegenüberstelle:



Nimmt man mit van't Hoff die Möglichkeit »freier Rotation« an, so würden aus den Wislicenus'schen Formeln folgende Anhydride resultiren:



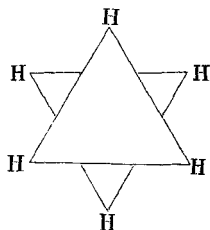
Danach sollte, wie Baeyer mit Recht meint, das Anhydrid der Parasäure beständiger sein, als das der Antisäure, da in letzterem gleiche Gruppen bezw. Atome correspondiren. In der Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall. Baeyer begründet nun seine Formeln damit, dass er sagt: die Methylgruppen bleiben unter allen Umständen in Correspondenz und das unbeständige Anhydrid der Parasäure geht, da in ihm die Carboxylkohlenstoffatome noch denselben Platz einnehmen wie in der Säure (die Rotation muss danach aufgehoben sein), in das Anhydrid der Antisäure über — unter Ausgleich der Spannung zwischen CO—O—CO. Daraus folgt also, dass Baeyer diesen Uebergang



als einen Platzwechsel von CO und H (mit * bezeichnet) ansieht. Ich kann mich dieser Vorstellung, welche uns zum ersten Mal einen plausiblen Grund für die Erklärung des Ueberganges mit Zugrundelegung der gewiss als berechtigt anzuerkennenden Baeyer'schen Spannungstheorie giebt, vollkommen anschliessen. Aber es ist damit nicht die Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure erklärt. Um diesen Vorgang verstehen zu können, bedarf es einer Erörterung der Gründe, aus denen sich die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen erklärt. Baeyer findet dieselbe insofern im Einklang mit den Thatsachen, als er auf die Beständigkeit des Aethans hinweist, in welchem zwei Methyle bekanntlich direct mit einander verbunden

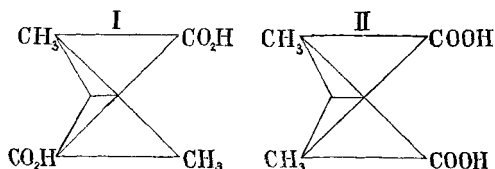
sind. Aus der dynamischen Hypothese folgt aber noch ein weiterer Grund, welcher ebenfalls mit den Thatsachen im Einklang steht.

Nach den oben gegebenen Anschauungen sind im dynamischen Sinne jene Configurationen die meistbegünstigten, in welchen die einzelnen Bestandtheile der Molekel sich gegenseitig in ihren Schwingungen am wenigsten behindern. Dies ergibt für das Aethan folgendes Symbol



welches zugleich einer Gleichgewichtslage entspricht.

Bei den Carboxylgruppen, als unsymmetrischen Gebilden, lässt sich eher eine Collision mit den Methylgruppen bez. mit den Wasserstoffatomen voraussehen, und es kann daher durch chemische Eingriffe leichter ein Zerfall der Molekel herbeigeführt werden. Es fragt sich nun, sind solche Fälle beobachtet worden, bei welchen die nach Wislicenus meistbegünstigte Configuration (Methyl in Correspondenz mit Carboxyl) nicht als beständig auftritt? Ein eclatanter Fall liegt hier bei den zweibasischen ungesättigten Säuren vor. Nach Wislicenus muss von den beiden nach der van 't Hoff'schen Theorie zu erwartenden Dimethylfumar- bez. Maleinsäuren:



Nr. I beständig sein. Niemals aber hat man bisher diese Dimethylfumarsäure überhaupt darstellen können, sondern bei allen diesbezüglichen Versuchen hat man Säure No. II bez. ihr Anhydrid (Pyrocinchonsäure) erhalten. Es zeigt uns hier der Zuwachs einer einzigen Methylgruppe den Unterschied gegenüber der Mesaconsäure und Citraconsäure auf's Deutlichste. Wie ich mich durch einen quantitativ durchgeführten Versuch überzeugt habe, lässt sich die der Fig. II entsprechende Pyrocinchonsäure nicht in eine Dimethylfumarsäure umlagern. Aehnlich verhält sich auch die Diäthylverbindung: die Xeronsäure. Die Versuche wurden mit wässriger Salzsäure im Rohr bei 170 — 200° ausgeführt. Ich ziehe hieraus den Schluss, dass Fig. II

der beständigen Modification entspricht und dass Fig. I deswegen nicht beständig ist, weil am doppelt gebundenen Kohlenstoff die doppelte Nachbarschaft von Methyl und Carboxyl zu solchen Collisionen führt, dass überall da, wo die Fig. I entsprechende Säure entstehen sollte, die Carboxylgruppen durch die von den Methylgruppen ausgeübten Stöße in die Lage II übergeben.

Es lassen sich nunmehr drei Sätze aufstellen, aus denen die im Folgenden gegebenen Configurationssymbole der substituirten Bernstein-säuren sich ohne Weiteres erklären:

- I. Carboxyl wird von Carboxyl abgestossen (Wislicenus).
- II. Methyl wird von Methyl nur unbedeutend abgestossen (ange-zogen: v. Baeyer).
- III. Carboxyl wird von Methyl abgestossen (s. oben).

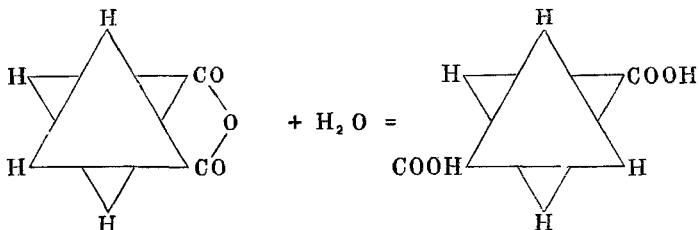
Aus diesen Sätzen ergeben sich als Folgerungen:

a) Unter dem Einfluss von Methylgruppen (Alkylgruppen) kann eine Annäherung der Carboxyle aneinander stattfinden. α) leichte Anhydrisirbarkeit: siehe trisubstituirte und tetrasubstituirte Bernstein-säuren: β) Erhöhung der Leitfähigkeit (s. dieselben).

b) Ist die ungesättigte Dimethylfumarsäure nicht beständig, so kann eine gesättigte, zweibasische Säure, in welcher ein Carboxyl zwischen zwei Methylgruppen schwingen müsste, ebenso unbeständig sein.

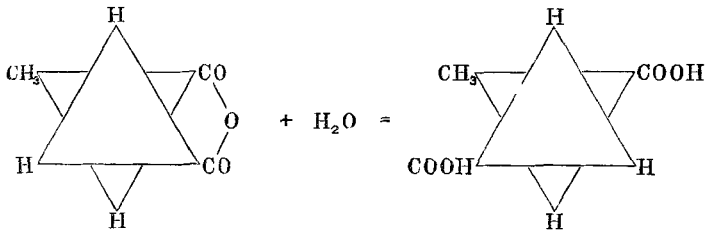
c) Wird durch irgend einen Einfluss (Wasserentziehung) Carboxyl an Carboxyl angenähert, so wird, sobald der die Annäherung erzwingende Grund wegfällt, Carboxyl sich von Carboxyl entfernen und zwar, wenn es von Alkyl keinen Widerstand erleidet, ohne Weiteres, kommt es aber dadurch in die Nähe von Alkylen, dann wird diese Entfernung der Carboxyle von einander sich nur unter Anwendung von Druck erreichen lassen. Alle diese Forderungen stehen mit den Thatsachen auf das Beste im Einklang, wie ich an folgenden Bei-spielen der Bernsteinsäuregruppe zeigen will.

Bernsteinsäureanhydrid geht durch Auflösen in kaltem Wasser in Bernsteinsäure über:



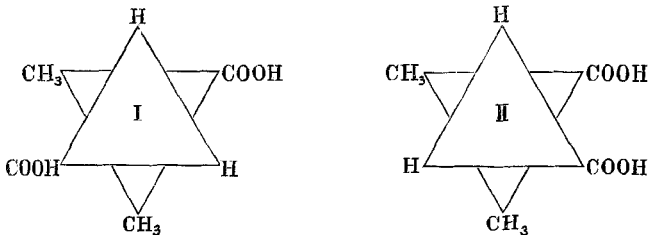
Eine isomere Bernsteinsäure existirt nicht, da der Entfernung der Carboxyle kein Widerstand sich bietet; Umlagerungsversuche sind erfolglos gewesen.

Monoalkylbernsteinsäuren verhalten sich analog:



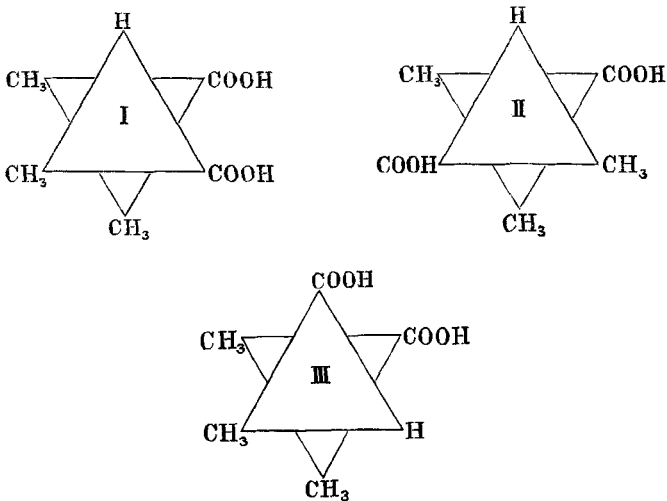
Die Nähe einer Methyl- und Carboxylgruppe hat keine Collision zur Folge (Citraconsäure bezw. Mesoconsäure).

Asymm. Dimethylbernsteinsäure



wird nur in Form II existiren, da in I eine Carboxylgruppe mit zwei Methylen collidirt. Form II entspricht der für die Anhydridbildung günstigen Configuration.

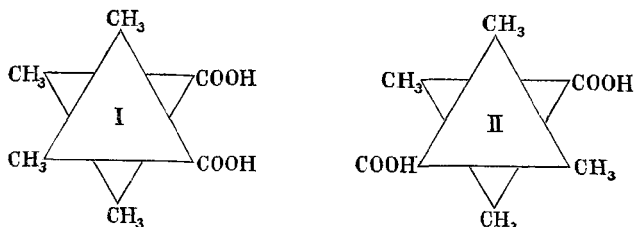
Trimethylbernsteinsäure muss sich analog verhalten:



I und III stellen die beiden activen enantiomorphen, zur Anhydridirung geeigneten Configurationen dar. II wird nicht existenzfähig

sein: Collision von zwei Methylen mit einer Carboxylgruppe. Die Trimethylbernsteinsäure (Schmp. 139.5°) ist ein Gemisch von I und III (Rechts- und Linksfolge).

Tetramethylbernsteinsäure existirt nur in der Form I,



da in II die bei der Trimethylbernsteinsäure erwähnte Collision zweimal vorhanden ist.

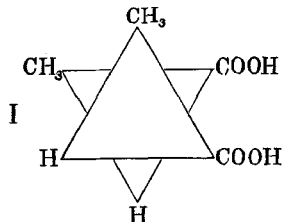
Ehe ich zu den geometrisch isomeren Säuren übergehe, will ich nur noch betonen, dass zwar bei den vorstehend erwähnten Derivaten Uebergänge niemals beobachtet worden sind, dass aber vielleicht doch einmal besondere Methoden auch zu den den unbegünstigten Configurationen entsprechenden Säuren führen können, obwohl nach den bei der Pyrocinchonsäure gemachten Erfahrungen — wo die Existenz der isomeren Säure schon aus der van 't Hoff'schen Theorie gefolgert werden muss — dies wenig wahrscheinlich ist. Für die relative Grösse, mit welcher die besprochenen Säuren in der angegebenen Reihenfolge zur Anhydridbildung geneigt sind, kommen noch zwei Momente in Betracht, welche aus obigen Bildern nicht ohne Weiteres zu ersehen sind:

1. die durch die eintretenden Alkylgruppen bedingte Annäherung der beiden Dreiecke aneinander (von oben nach unten und umgekehrt), wie ich dies früher ausgeführt habe und

2. die Aenderung der Dreieckswinkel. Letztere kann man sich in der Weise vorstellen, dass die die drei Methylwasserstoffe des Aethans verbindenden Linien ein gleichseitiges, die die Gruppen CH_3 , CH_3 , COOH verbindenden ein gleichschenkliges und endlich bei CH_3 , H , COOH ein ungleichseitiges Dreieck darstellen würden. In wie weit die beiden Ebenen zu einander parallel oder geneigt stehen würden, ist für die heutigen Betrachtungen ohne Belang.

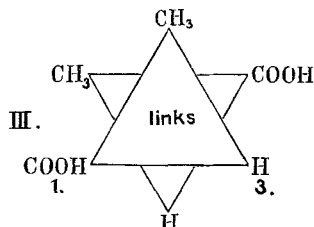
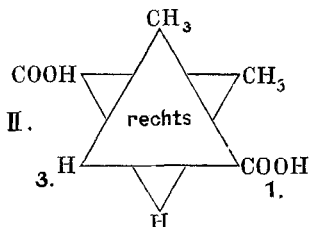
Es erübrigt mir noch zu zeigen, dass die symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren mit ihren eigenartigen Isomeriefällen, ihren Umlagerungen und ihren Uebergängen in ungesättigte Säuren im Einklang mit folgenden Formeln stehen. Ich wähle als Beispiel die s. Dimethylbernsteinsäuren.

Die Antisäure, mit dem beständigen Anhydrid, entspricht folgender Figur, in welcher im oberen Dreieck von COOH zu CH₃ »Rechts-«, im unteren »Linksfolge« ist:

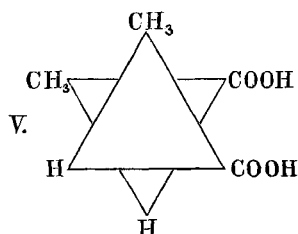
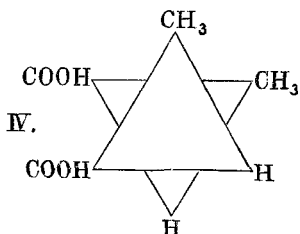


Diese Formel entspricht der von A. von Baeyer gegebenen, und es kann das Anhydrid unter dem die Carboxyle nähernden Einfluss des Sauerstoffs in die von v. Baeyer gezeichnete Lage übergehen.

Die Parasäure (Gemisch von Rechts- und Linkssäure) wird durch folgende Bilder illustriert:



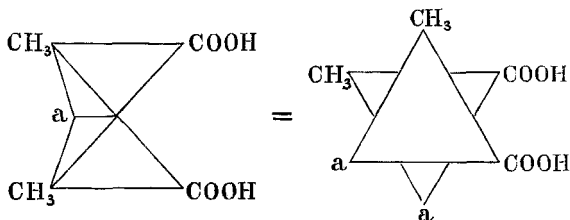
Bei dem Uebergang des Paraanhydrides (Schmp. 38°) in das der Antisäure rückt COOH 1. an die Stelle von H 3. Daraus ergeben sich folgende Symbole:



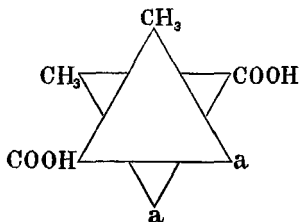
von denen IV und V mit I identisch sind. Wird diese Säure mit Wasser unter Druck erhitzt, so können die Carboxyle ihrer Tendenz, sich von einander zu entfernen, nachgeben und werden an die ursprünglichen Plätze in Fig. II und III zurückkehren. In letzteren Configurationen sind aber ebenso wie in I auch zwei Wasserstoffatome benachbart. Diese treten bei der Einwirkung von Brom gleichzeitig aus und es entsteht die ungesättigte Säure. Die A. von

Baeyer'schen Formeln der Parasäure haben die Wasserstoffatome nicht in Correspondenz; da aber beide Säuren gleich leicht in Pyrocinchonsäure übergeben, so dürfte meine Anschauung den Vorzug verdienen. Dass bei der Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus beiden Säuren nur eine ungesättigte Verbindung (die Maleinoide) entsteht, hat seinen Grund in den oben gegebenen Erörterungen über die Pyrocinchonsäure.

Nach demselben Princip kann auch die Entstehung beider Dimethylbernsteinsäuren aus der Pyrocinchonsäure erklärt werden. Sobald die Anhydridbindung aufgehoben ist, tritt in einer Anzahl Molekeln die eine Carboxylgruppe an die bei der Aufhebung der Doppelbindung freiwerdende Ecke und stellt sich so entfernt von der anderen Carboxylgruppe:

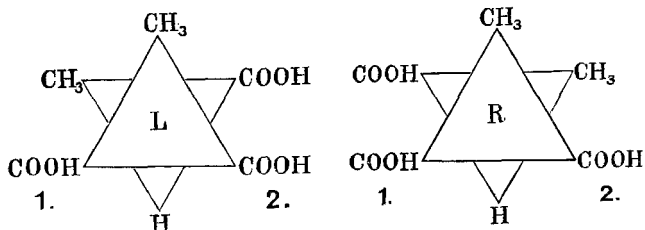


geht über in:



worauf die Anlagerung von Wasserstoff an a—a erfolgt.

Auch die Entstehung beider zweibasischen Säuren aus einer dreibasischen lässt sich nun sehr gut verstehen. Die Dimethyläthyltricarbonsäure wird durch folgende enantiomorphe Symbole ausgedrückt:



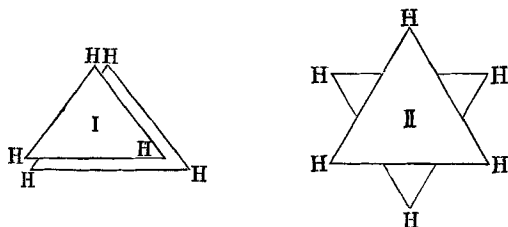
Giebt L Carboxyl 1 ab, so entsteht Fig. I (Antisäure)
 » R » 2 » » » » IV »
 » L » 2 » » » » III (Linkssäure)
 » R » 1 » » » » II (Rechtssäure)

Fig. I und IV sind identisch (s. o.), II und III zusammen stellen die inactive Parasäure dar.

Dass in der letzteren die Stellung der Carboxyle zu einander äusserlich an die Constitution der aromatischen Paraverbindungen erinnert, dürfte als ein weiterer Grund für die Beibehaltung der von mir früher¹⁾ motivirten Nomenclatur der geometrisch isomeren Verbindungen angesehen werden.

Am Schlusse dieser Erörterungen muss ich noch einmal²⁾ darauf hinweisen, dass alle gegebenen Zeichnungen natürlich nur Hilfsvorstellungen sind, welche das Modell einigermassen ersetzen sollen. Diese Art der Zeichnung ermöglicht indes auch, die Art der Bewegung der Systeme gegeneinander darzustellen.

Im Aethan und seinen Monosubstitutionsproducten nehme ich mit van 't Hoff freie Rotation an, glaube aber, dass der Ruhezustand der Molekel nicht durch die Gleichgewichtslage I, sondern durch die Gleichgewichtslage II ausgedrückt werden muss, da in der letzteren alle Wasserstoffatome, so weit als überhaupt möglich, von einander entfernt sind.

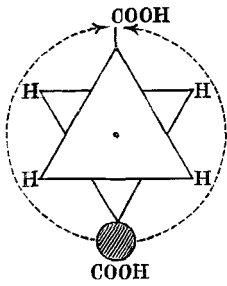


In den symmetrisch bisubstituirten (Bernsteinsäure) und den mehrfach substituirten Aethanen ist die freie Rotation der Systeme um ihre gemeinschaftliche Axe eingeschränkt³⁾ und zwar lässt sich aus der Collision von Carboxyl mit Carboxyl und Alkyl der Weg, welchen beispielsweise die Carboxylgruppe des unteren Systems bei den Schwingungen zurücklegt, durch die punktirten Bahnen darstellen.

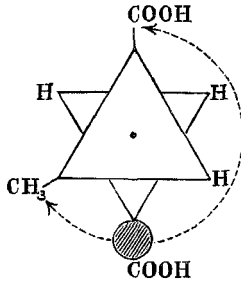
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1811.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1970.

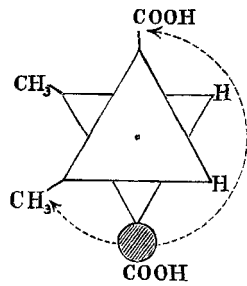
³⁾ Diese Berichte XXIII, 624.



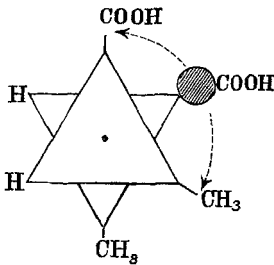
Bernsteinsäure



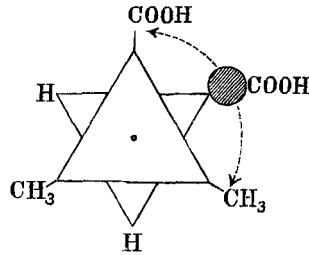
Methylbernsteinsäure



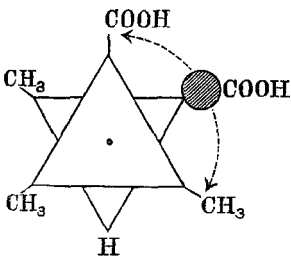
Paradimethylbernsteinsäure



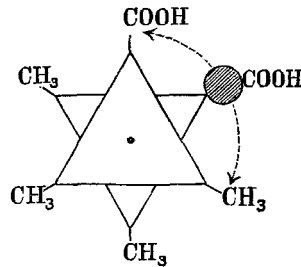
Antidimethylbernsteinsäure



asymm. Dimethylbernsteinsäure



Trimethylbernsteinsäure



Tetramethylbernsteinsäure.

In den vorstehenden Erörterungen habe ich den Begriff der Affinität und die zwischen sogenannten positiven und negativen Gruppen angenommene Anziehung möglichst vermieden. Dass eine als »positiv« angesehene Gruppe manchmal auch recht im »negativen« Sinne wirken kann, sehen wir an der riesigen Zunahme des Leitvermögens der alkylirten Bernsteinsäuren: die drei »positive« Gruppen enthaltende Aethyldimethylbernsteinsäure ist eine nahezu neunmal stärkere Säure als die Bernsteinsäure selbst. Ob sich die meinen Betracht-

tungen zu Grunde gelegten Begriffe der Mechanik: Zug, Stoss, Reibung für die chemische Wissenschaft als brauchbar erweisen werden und ob wir durch Einführung derselben eine Aufklärung über das noch so dunkle eigentliche Wesen der Affinität und Valenz erwarten dürfen, müssen weitere Studien zeigen.

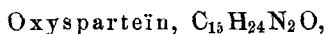
Riga, $\frac{22. \text{ März}}{3. \text{ April}}$ 1891.

186. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich längere Zeit durch andere Arbeiten völlig in Anspruch genommen war, habe ich nun auch wieder meine Untersuchungen zur Ermittlung der Constitution des Sparteïns in vollem Umfange aufgenommen und bin heute in der Lage, der Gesellschaft über ein



vorläufige Mittheilung machen zu können.

Diese Base entsteht durch directe Oxydation des Sparteïns und wird der Reactionsflüssigkeit durch Schütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als dunkelgelbes bis braunes, sehr dickes Liquidum, das auch bei langem Stehen im Exsiccator oder an der Luft keine Neigung zum Festwerden zeigte. Sie wurde daher ins Platindoppelsalz (s. u.) übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die concentrirte salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt. Die dadurch trübe gewordene Lösung wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, diese Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet. Es restirte ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu hübschen Nadeln erstarrte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1133 g Base lieferten bei der Verbrennung 0.3031 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser.
- II. 0.1248 g Base gaben 0.3304 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.
- III. 0.170 g Base lieferten 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 744.8 mm Druck.