

ganz rein war, weshalb auch die Eigenschaften des damals erhaltenen Oxydationsproducts mit denen des jetzt erhaltenen nicht ganz übereinstimmen.

Nachtrag. — Ivanoff (Stud.) hat Versuche über die Darstellung des tertiären Butylsulfids angestellt, doch haben dieselben bis jetzt noch nicht zu den gewünschten Resultaten geführt. Bei der Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung auf das Jodür des tertiären Butylalkohols wurden nur Spuren einer Flüssigkeit mit einem knoblauchartigen Geruch erhalten, während der größte Theil des Jodürs zu Jodwasserstoff und Butylen zersetzt wird. Vielleicht werden bessere Resultate erhalten werden, wenn man zur Reaction anstatt Einfach-Schwefelkalium Schwefelverbindungen irgend anderer Metalle gebrauchen wird, gleich dem, wie es Butlerow bei der Darstellung des tertiären Butylcyanürs that. Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

4. Ueber die Reduction des Succinylchlorids; von *Alexander Saytzeff*.

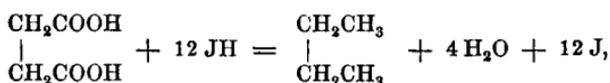
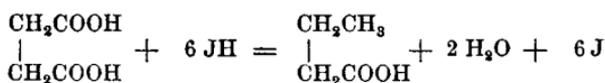
Die gesättigten zweiatomigen zweibasischen Säuren der fetten Reihe, welche ein Alkoholradical enthalten, sind von jeher Gegenstand vieler und weitläufiger Untersuchungen gewesen; dessen ungeachtet sind die genannten Säuren und ihre nächsten Derivate hinsichtlich der Reduction sehr wenig untersucht worden.

Nachdem Claus*) nachgewiesen hat, dafs sich aus Bernsteinsäure unter den von Churc**) angegebenen Bedingungen

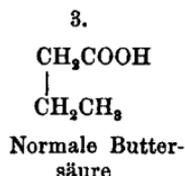
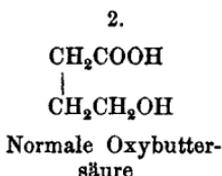
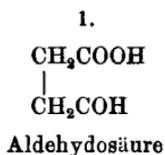
*) Diese Annalen **141**, 49.

) Diese Annalen **130, 53.

keine Oxybuttersäure bildet, existiren meines Wissens in der chemischen Literatur nur noch zwei Thatsachen, die Reduction obengenannter Säuren betreffend. Ich meine die von Berthelot *) nachgewiesenen Umwandlungen der Bernsteinsäure in Diäthyl und Buttersäure unter Einwirkung von Jodwasserstoff. Wenn wir diese Umwandlungen durch folgende Gleichungen ausdrücken :

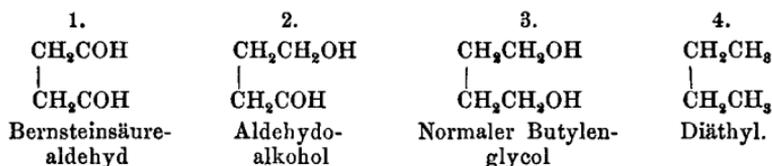


so wird ersichtlich, dafs die Reduction in beiden Fällen vollständig ist, indem sie sich auf die eine oder die beiden Carboxylgruppen ausdehnt. Aber diese Umwandlungen der Bernsteinsäure stellen nur zwei Fälle der Reduction der zweibasischen Säuren dar, während der Theorie nach mehrere solcher Fälle möglich sind. Alle diese theoretisch-möglichen Fälle können in zwei Categorien eingetheilt werden. Fälle : a) bei denen nur eine Carboxylgruppe eine gröfsere oder geringere Reduction erleidet und b) in welchen genannte Reduction auf beide Carboxylgruppen ausgedehnt wird. Nehmen wir als Exempel die Bernsteinsäure. Im ersten Fall müfsten folgende Körper entstehen :



*) Diese Annalen 147, 376.

im zweiten :



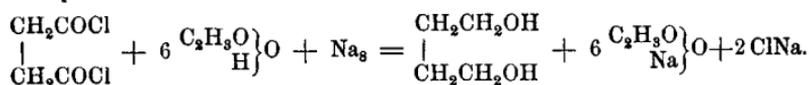
Nachdem ich einen ziemlich praktischen Weg zur Reduction einbasischer Säuren gefunden habe, stellte ich Versuche an in der Absicht, denselben zur Reduction obengenannter zweibasischer Säuren anwendbar zu machen. Durch den Gang der Reaction bei den einbasischen Säuren geleitet hoffte ich Resultate zu erzielen, welche von denen von Berthelot erhaltenen ganz verschieden sein müßten. Mir schien, daß, wenn es mir gelingen sollte aus der Bernsteinsäure eine der obengenannten Verbindungen, Buttersäure und Diäthyl ausgenommen, zu erhalten, solche Resultate interessant wären nicht nur deshalb, weil wir dadurch mit ganz neuen Metamorphosen der Bernsteinsäure bekannt würden, sondern auch deshalb, weil wir hiermit im Stande wären, Körper mit solcher Structur zu studiren, deren Kenntnifs vom theoretischen Standpunkte sehr wünschenswerth erscheint. In der That, sollte sich die Reduction der Bernsteinsäure nur auf eine Carboxylgruppe beschränken, so würden wir im Stande sein, die ächten Homologen der Glyoxal- und der Glycolsäuren zu studiren; sollte sich aber genannte Reduction auf beide Carboxylgruppen ausdehnen, so hätten wir die Möglichkeit erhalten, die ächten Homologen des Glyoxals und des Aethylglycols kennen zu lernen, oder endlich einen Körper, welcher der Structur nach dem von Würtz entdeckten Aldol analog sein müßte und dessen niedrigstes Glied noch bis jetzt unbekannt ist.

Ogleich ich, trotz der geraumen vom Beginne meiner Untersuchungen verflossenen Zeit, nicht im Stande war meine Untersuchungen, wegen der geringen Ausbeute des Pro-

ducts und der Schwierigkeiten, die sich mir bei der Bestimmung der empirischen und rationellen Formeln darboten, zum gewünschten Ende zu bringen; scheinen mir dennoch die erhaltenen Resultate so interessant, dafs ich mich jetzt schon entschliesse dieselben zu veröffentlichen, indem ich mir das Recht der weiteren Untersuchung der von mir erhaltenen Verbindungen vorbehalte.

Als Material zu meinen Untersuchungen diene, wie erwähnt, die Bernsteinsäure, welche zur Reduction in Succinylchlorid verwandelt wurde. Diese letztere zur Reaction gebrauchte Verbindung hatte einen Siedepunkt von 180 bis 195°. Als reducirende Substanzen dienten mir sorgfältig entwässerte Essigsäure (Eisessig) und 3procentiges Natriumamalgam. Bei der Reduction des Succinylchlorids gelang es mir nicht, die Reaction in derselben Weise einzuleiten, wie ich es bei den Chloranhydriden der einbasischen Säuren that, da bei der Zusammenmischung des Succinylchlorids mit der Essigsäure, sogar in der Kälte, sogleich Reaction eintrat, wobei sich Chlorwasserstoffgas entwickelte und eine krystallinische Substanz ausschied, wahrscheinlich Bernsteinsäureanhydrid. Ich mußte also zuerst eine Substanz auffinden, welche die Einwirkung der Essigsäure auf das Succinylchlorid verhindern sollte. Eine solche Substanz wurde bald von mir gefunden, das war entwässertes, von Alkohol befreiter Aether.

Succinylchlorid, Essigsäure und Natriumamalgam wurden in dem Verhältnisse genommen, welches folgender Gleichung entspricht :



Gewöhnlich wurden in einer Verarbeitung nicht mehr als 100 bis 150 Grm. Succinylchlorid verbraucht. Die Essigsäure wurde vorher mit dem zweifachen Volum Aether verdünnt und in die abgekühlte Mischung wurde, kurz vor dem Anfange

der Reaction, das Succinylchlorid eingetragen. Das Natriumamalgam wurde in einen gläsernen, mit einem Caoutchouc-pfropfen mit drei Oeffnungen versehenen Kolben gebracht. Durch eine Oeffnung des Caoutchouc-pfropfens lief ein mit einem Hahn versehener Trichter, der zur Einführung oben-erwähnter Mischung diente; durch die zweite Oeffnung ging ein kupferner Stab, der zum Umrühren des Natriumamalgams bestimmt war, und endlich durch die dritte Oeffnung lief ein gebogenes Rohr, welches zu einem Kolben führte; letzterer diente zur Aufnahme des Aethers, welcher durch die während der Reaction sich entwickelnde Wärme überdestillirte. Vor dem Anfange wurde das Natriumamalgam mit einer Schicht Aether bedeckt, der Ballon mit Eis gut abgekühlt und das Gemisch anfänglich tropfenweise und schliesslich, sobald die Reaction weniger stürmisch vor sich ging, in einem dünnen Strahle eingetragen. Während der ganzen Zeit des Eintragens wurde der Inhalt des Ballons mit dem kupfernen Stabe sorgfältig gemischt; das Mischen wurde in gewissen Zwischenräumen, nach dem Eintragen aller zur Reaction genommenen Materialien, fortgesetzt. Der Ballon mit dem Inhalte wurde bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen. Am anderen Tage wurde das Umrühren fortgesetzt, bis das Entweichen von Gasblasen aufgehört hatte. Nach beendigter Reaction bestand der Inhalt des Ballons aus metallischem Quecksilber und einer festen Substanz, die mit einer hauptsächlich aus Aether bestehenden Flüssigkeit durchtränkt war.

Diese wurde vom Quecksilber abgeschieden und auf ein Filter gegeben und mit Aether gewaschen. Um möglichst vollständige Extraction zu erzielen, muss der trockene Rückstand in einem Mörser zerrieben und noch zwei- bis dreimal mit Aether bearbeitet werden. Aus den vereinigten Aether-extractionen wurde der Aether abdestillirt und der erhaltene flüssige Rückstand aus einem kleinen Kolben der Destillation

mit einem Thermometer unterworfen. Die zwischen 180 und 220° übergehende Portion wurde besonders gesammelt. Bei der fractionirten Destillation der letzteren wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Barometerstand von 761 MM. bei 16° zwischen 196 und 200° siedete *).

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

1. 0,1285 Grm. gaben 0,264 CO₂ und 0,096 H₂O.
2. 0,2 Grm. der Substanz gaben 0,4045 CO₂ und 0,1475 H₂O.
3. 0,141 Grm. der Substanz gaben 0,285 CO₂ und 0,102 H₂O.

In Procenten :

	1.	2.	3.
C	56,03	55,15	55,12
H	8,3	8,19	8,03.

Die erhaltenen analytischen Resultate stimmten am Besten mit der empirischen Formel C₈H₁₄O₄; eine Substanz mit solcher Zusammensetzung mußte enthalten in Procenten 55,17 C und 8,04 H. Bei der vorläufigen theoretischen Betrachtung der meinem Producte zukommenden rationellen Formel schien es mir wahrscheinlich anzunehmen, dafs ich es entweder mit dem Aethyläther der Bernsteinsäure, oder mit dem Essigäther des Butylenglycols zu thun habe, da beide genannte Substanzen die Formel C₈H₁₄O₄ besitzen. Allein, indem ich meine Aufmerksamkeit auf den Siedepunkt und auf einige andere physikalische und chemische Eigenschaften meines Products lenkte, fand ich mich bald mehr zur letzteren Annahme geneigt, d. h. dafs ich es mit dem Essigäther des Butylenglycols zu thun hatte. Diese Annahme fand noch eine Stütze in meiner Voraussetzung, dafs die Reduction des Succinylchlorids, ganz analog der Reduction der Chloranhydride der einbasischen Säuren vor sich gehen wird, und in diesem Fall mußte ich die Bildung des Essigäthers des Butylenglycols erwarten.

*) Die Temperatur beim Destillirkolben war 58°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis — 5°.

Indem ich einerseits nicht das genügende Material zur Fortsetzung meiner Untersuchungen vorrätig hatte, andererseits das Zusammentreffen meiner Untersuchungen mit den Untersuchungen anderer Chemiker befürchtete (was mir schon bei meiner Arbeit über die Reduction einbasischer Säuren passirte), entschloß ich mich, meine Untersuchung als vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen. Allein, wie aus Folgendem zu sehen ist, bestätigten meine weiteren Forschungen nicht die obenerwähnte Schlussfolgerung.

Sobald ich im Besitz einer neuen Quantität Bernsteinsäure war, schritt ich zur Darstellung des Products der Reduction des Succinylchlorids. Bei diesem zweiten Versuche wurde ich gezwungen, das früher von mir gebrauchte Abscheidungsverfahren des Products abzuändern. Es erwies sich, dafs, als ich eine kleine Quantität der Substanz, welche von der ersten Darstellung übrig war, mit Wasser bearbeitete, zwar der gröfste Theil sich auflöste, aber nicht vollständig. Dieser Umstand zeigte mir einerseits die Ungleichartigkeit des früher von mir analysirten Products, andererseits führte er mich zur folgenden Abänderung der Reinigungsmethode. Der zwischen 180 und 220° übergehende Theil des Products wurde nicht, wie bei der ersten Bereitung, der fractionirten Destillation unterworfen, sondern zuerst mit Wasser bearbeitet, wobei die im Wasser ungelöst bleibende ölige Flüssigkeit von der wässerigen Lösung durch ein nasses Filtrum getrennt wurde. Dieses in genügender Quantität von, einigen Darstellungen gesammelte Oel wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der gröfste Theil der Flüssigkeit ging zwischen 207 und 208° bei einem Barometerstand von 764,7 MM. bei 21,2° über *).

*) Die Temperatur bei dem Destillirgefäfse war 36°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 73°.

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

1. 0,2188 Grm. der Substanz gaben 0,4473 CO₂ und 0,1675 H₂O,
was 55,75 pC. C und 8,5 pC. H entspricht.
2. 0,2202 Grm. der Substanz gaben 0,452 CO₂ und 0,1617 H₂O,
was 55,98 pC. C und 8,16 pC. H entspricht.

Diese Resultate stimmten der Zusammensetzung nach mit einer Substanz von der Formel C₈H₁₄O₄ überein, welche Substanz, der Theorie nach, 55,17 pC. C und 8,04 pC. H enthalten muß.

Bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf das Oel bildet sich Aethylalkohol und Bernsteinsäure.

Alle diese Resultate zeigen, daß das analysirte, in Wasser unlösliche Oel unreiner bernsteinsaurer Aethyläther war.

Die wässerige Lösung, welche bei der Bearbeitung mit Wasser des zwischen 180 und 220° übergehenden Theiles erhalten worden war, wurde im Wasserbade eingedampft und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Der größte Theil des Products destillirte zwischen 190 und 210° über. Bei weiterem Fractioniren letztgenannter Portion wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche beim Barometerstand 755 MM. bei 0° zwischen 201 und 203° überdestillirte *).

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate :

Die Analysen wurden mit einer Substanz von vier Bereitungen ausgeführt. Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1. 0,32 Grm. der Substanz gaben 0,652 CO₂ und 0,211 H₂O.
2. 0,2202 " " " " 0,4527 " " 0,141 "
3. 0,23 " " " " 0,4743 " " 0,15 "
4. 0,3034 " " " " 0,624 " " 0,1925 "
5. 0,1468 " " " " 0,303 " " 0,098 "
6. 0,2726 " " " " 0,5525 " " 0,1777 "

In Procenten :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Im Mittel
C	55,56	56,06	56,24	56,09	56,29	55,27	55,92
H	7,32	7,11	7,24	7,04	7,41	7,24	7,22.

*) Die Temperatur beim Destillirapparat war 47°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 40°.

Diese Resultate stimmten am Besten mit der einfachsten Formel $C_4H_6O_2$ überein, welche sich durch geringeren Wasserstoffgehalt von der von mir früher angeführten unterscheidet. Ich mußte zugleich einsehen, daß das Product der Reduction, welches ich früher unter den Händen hatte, unrein war; der geringere Procentgehalt an Kohlenstoff und gröfsere an Wasserstoff hing von einer kleinen Beimischung von Bernsteinsäureäthyläther und wahrscheinlich auch von einer geringen Beimischung von Wasser und Essigsäure ab. Letztere Behauptung findet auch eine Stütze in dem niedrigeren, von mir früher gefundenen Siedepunkte meines Products.

Das erhaltene Product besafs folgende Eigenschaften. Es stellte eine Flüssigkeit dar, welche sogar in einer Kältemischung nicht erstarrte. Ihr Siedepunkt liegt bei 201 bis 203° *). Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei meinen ersten Versuchen habe ich bemerkt, daß mein Product mit zweifach-schwefligsaurem Natron keine Verbindung eingeht, sondern nach dem Umschütteln als ölige Schicht oben aufschwimmt. Ein solches Verhalten des Products führte zu einem ziemlich weitläufigen Studium seiner Metamorphosen. Dennoch, als alle meine Untersuchungen beendet waren, wendete ich mich noch einmal zur Prüfung des Verhaltens meines Products zu zweifach-schwefligsaurem Natron. Bei diesem zweiten Versuche fand ich, daß das Product zwar beim ersten Umschütteln keine Verbindung eingeht; läßt man aber diese Mischung im Laufe einiger Tage in einem geschlossenen Probirgläschen und schüttelt sie öfter, so verschwindet allmählig die ölige Schicht und im Probirgläschen zeigen sich kleine Krystalle einer doppelten Verbindung.

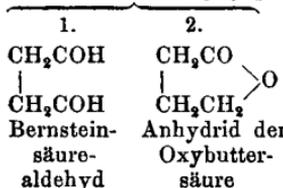
*) Barometer 755 MM. bei 0°, das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 40°; die Temperatur beim Destillirgefäße war 47°.

Da mir im Anfange dieses Verhalten zu zweifach-schwefligsaurem Natron nicht bekannt war, so schloß ich auf Grund der analytischen Resultate, daß meinem Producte entweder die einfachste Formel $C_4H_6O_2$, oder die verdoppelte Formel $C_8H_{12}O_4$ zukommt. Uebrigens wenn man annehmen wollte, daß die erhaltene Substanz nicht ganz rein war, konnte man ihr die Formel $C_6H_{10}O_3$ geben. In der That, die Analysen ergaben (im Mittel) 55,92 pC. C und 7,22 pC. H, während Körper mit obenangeführten Formeln der Theorie nach folgenden Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen müßten :

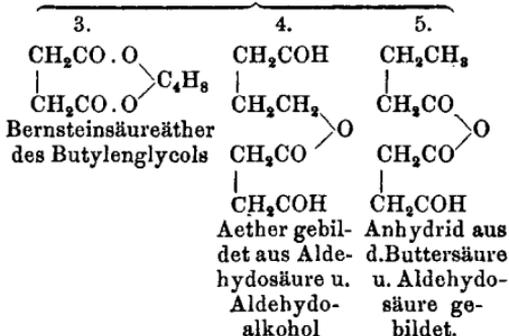
	Körper von den Formeln $C_4H_6O_2$ und $C_8H_{12}O_4$	Körper von der Formel $C_6H_{10}O_3$
C	55,81	55,38
H	6,97	7,69.

Betrachtet man die theoretisch-möglichen Fälle für die Structur einer Substanz von oben angeführter empirischen Zusammensetzung und berücksichtigt man ferner, ob deren Entstehung unter angegebenen Bedingungen möglich ist, so findet man, daß mehrere solcher Fälle denkbar sind und zwar :

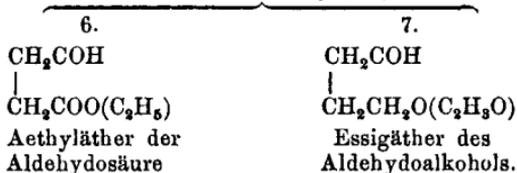
Von der Formel $C_4H_6O_2$:



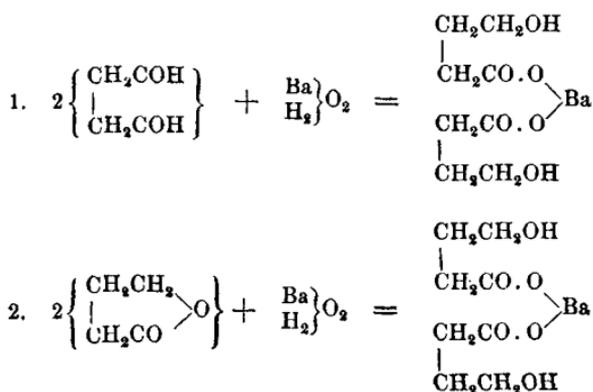
Von der Formel $C_8H_{12}O_4$:



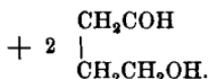
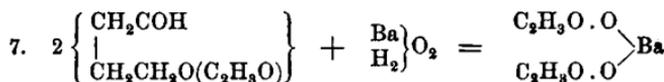
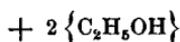
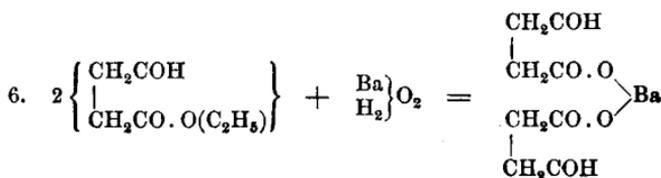
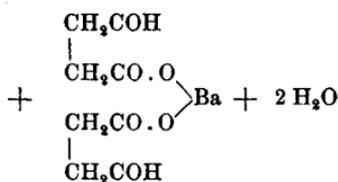
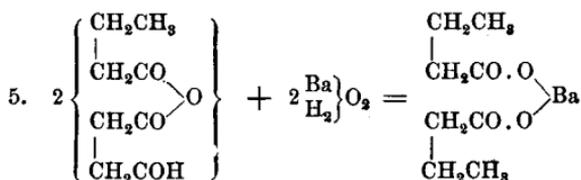
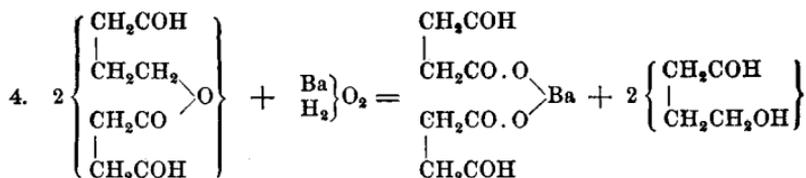
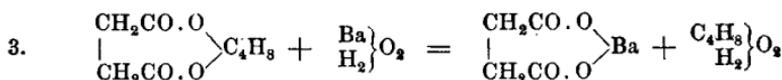
Von der Formel $C_6H_{10}O_3$:



Die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Products im Auge behaltend, so wie auch die bessere Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten analytischen Zahlen, war ich mehr geneigt zur Annahme der ersten und zweiten Formel, d. h. dafs das erhaltene Product entweder Bernstein-säurealdehyd, oder Oxybuttersäureanhydrid vorstelle. Dessen ungeachtet, um die Frage möglichst ausführlich zu lösen, mußte ich zum Studium der Metamorphosen des erhaltenen Products schreiten. In dieser Richtung fing ich meine Untersuchungen mit dem Verhalten des Products zum Aetzbaryt und Aetzkalk an. Mir schien, dafs diese Reagentien die Frage einigermaßen lösen können, da Substanzen mit oben angeführten Constitutionsformeln (die ersten zwei ausgenommen) mit diesen Reagentien ganz verschiedene Zersetzungsproducte geben mußten. Ein Körper mit der ersten Constitutionsformel (wenn man das Verhalten seines Analogon, des Glyoxals zu Basen berücksichtigt), so wie eine Substanz mit der zweiten Formel mußten ein und dasselbe Zersetzungsproduct geben und zwar die Oxybuttersäure. Diese Zersetzungen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden :



Was aber die Zersetzungen der Körper mit den Formeln 3, 4, 5, 6 und 7 anbetrifft, so werden sie durch folgende Gleichungen verdeutlicht :



Indem ich die ausführliche Beschreibung meiner Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens des Products zu Aetzbaryt und Aetzkalk übergehe, muß ich erwähnen, daß ich meine Aufmerksamkeit auf das Quantum der bei der Reaction sich bildenden Zersetzungsproducte richtete.

*Verhalten des Products zu Aetzbaryt.**1. Versuch :*

1,024 Grm. der Substanz wurde in Wasser gelöst und bei Erwärmung in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit 3 Grm. Aetzbaryt bearbeitet. Nach vierstündigem Erwärmen wurde der Kühler umgedreht und der Inhalt des Kolbens bis zur Hälfte abdestillirt. Nach dem Versetzen des Destillats mit Potasche waren nicht einmal Spuren einer ausgeschiedenen alkoholischen Flüssigkeit zu bemerken. Von der Abwesenheit letztgenannter Flüssigkeit überzeugte ich mich durch eine nochmalige Destillation und Versetzen des Destillats mit Potasche. Die nach der Destillation übriggebliebene Flüssigkeit wurde vom Niederschlage abfiltrirt, letzterer sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat unter Erwärmung durch Kohlensäureanhydrid gefällt. Der ausgeschiedene kohlen saure Baryt wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und das in einer tarirten Schale gesammelte Filtrat zuerst auf dem Wasserbade und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure eingedampft. Der Inhalt der Schale bildete einen Syrup, welcher sich beim weiteren Stehen im Exsiccator in eine krystallinische, aus sternförmig gebildeten Aggregaten bestehende Masse verwandelte. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle waren noch nicht ganz trocken und wurden deshalb zur weiteren Entwässerung vorsichtig abgeschabt und in derselben Schale zwischen 100 und 110° bis zum beständigen Gewichte erhitzt. Auf diese Weise wurde 1,8585 Grm. Barytsalz erhalten.

2. Versuch :

2,643 Grm. der Substanz mit 4 Grm. Aetzbaryt in der oben angegebenen Weise bearbeitet gaben 4,9945 Grm. Barytsalz.

3. Versuch :

1,267 Grm. der Substanz mit 3 Grm. Aetzbaryt bearbeitet gaben 2,466 Grm. Barytsalz.

4. Versuch :

0,4636 Grm. der Substanz mit 2 Grm. Aetzbaryt bearbeitet gaben
0,915 Grm. Barytsalz.

Bei allen diesen Versuchen wurden nicht einmal Spuren
von Alkohol erhalten.

Verhalten des Products zu Aetzkalk.

1. Versuch :

0,606 Grm. der Substanz wurden in derselben Weise, wie es bei
der Bearbeitung mit Aetzbaryt geschah, mit Aetzkalk behandelt.
Nach dem Trocknen bei 100 bis 110° wurden 0,8125 Grm.
Kalksalz erhalten.

2. Versuch :

0,655 Grm. der Substanz gaben nach der Bearbeitung mit Aetzkalk
0,893 Grm. Kalksalz.

Auch bei diesen Versuchen wurde unter den Zersetzungs-
producten kein Alkohol gefunden.

Wenn wir die bis jetzt erhaltenen Resultate zusammen-
stellen mit den theoretisch-möglichen Zersetzungen, welche
(bei der Einwirkung von Aetzbaryt und Aetzkalk) für die
Substanzen, deren rationelle Zusammensetzung durch die oben
angeführten sieben Formeln ausgedrückt wird, denkbar sind,
so müssen wir unwillkürlich zugeben, dafs das bei der Re-
duction entstehende Product entweder die erste oder zweite
Constitutionsformel besitzen mufs. Ich werde jetzt die Gründe
angeben, die uns zur eben ausgesprochenen Schlufsfolgerung
führen und die unter Nr. 3, 4, 5, 6 und 7 ausgedrückten
Constitutionsformeln für unser Product ausschliessen.

Gegen die Annahme der Formeln 3, 4, 6 und 7 für das
erhaltene Product spricht der Umstand, dafs bei der Einwir-
kung von $\left. \begin{matrix} \text{Ba} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ und $\left. \begin{matrix} \text{Ca} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, parallel der Bildung eines
Baryt- und Kalksalzes der organischen Säure, die Entstehung
des Glycols, Aldehydo- oder Aethylalkohols nicht nachge-
wiesen werden konnte; gegen die Annahme der Formel 5
aber spricht der Umstand, dafs die zu diesem Zweck an-

gestellten Versuche die Abwesenheit der Buttersäure unter den Zersetzungsproducten constatirt haben. Zu Gunsten des von mir gezogenen Schlusses hinsichtlich der Constitutionsformel des erhaltenen Products sprechen die bei den Versuchen erhaltenen Zahlen.

Zur Uebersichtlichkeit stelle ich die erhaltenen und berechneten Zahlen in eine Tabelle zusammen :

Reagentien		Bei der Einwirkung von Aetzbaryt				Bei der Einwirkung von Aetzkalk	
		1.	2.	3.	4.	1.	2.
Nummer des Versuchs		1,8585	4,9945	2,466	0,915	0,8126	0,893
Gefunden		1,8585	4,9945	2,466	0,915	0,8126	0,893
Berechnet nach den Formeln unter Nr.	I. 1. und 2.	2,042	5,2706	2,5256	0,9245	0,8667	0,9251
	3.	1,5062	3,8876	1,8636	0,6819	0,5496	0,594
	4.	1,0091	2,6045	1,2427	0,4568	0,4263	0,4607
	5.	1,9249	4,994	2,394	0,876	0,8033	0,8682
	6.	1,3351	3,446	1,6519	0,6044	0,564	0,6096
	7.	1,0043	2,5921	1,2426	0,4546	0,3682	0,398

Aus der angeführten Tabelle ist ersichtlich, dass die erhaltenen Zahlen am Besten mit den berechneten Zahlen der Formeln 1, 2 und 5 übereinstimmen. Da aber die Formel 5 wegen der Abwesenheit der Buttersäure unter den Zersetzungsproducten nicht angenommen werden kann, so folgt, dass das Product durchaus entweder die Formel 1 oder 2 besitzen muss.

Auf Grund des Obenerwähnten wurde wahrscheinlich, dass die von mir erhaltenen Baryt- und Kalksalze die ent-

sprechenden Salze der Oxybuttersäure darstellen. Um aber mehr entscheidende Gründe für meine Schlufsfolgerung beizubringen, zugleich aber um die Oxybuttersäure zu bestimmen, habe ich die obenerwähnten Salze genauer studirt.

Das Barytsalz. — Die Bereitungsweise dieses Salzes wurde schon beschrieben, zugleich wurde auch erwähnt, dafs beim Eindampfen der wässerigen Lösung eine syrupartige Flüssigkeit sich bildet, welche beim weiteren Stehen zu einer krystallinischen, aus sternförmig gebildeten Aggregaten bestehenden Masse erstarrt. Da es unmöglich war die Krystalle von der Mutterlauge zu trennen (die Krystalle wurden mit der Mutterlauge zusammen zwischen 100 und 110° getrocknet), so war es auch unmöglich die Frage zu lösen, ob dieselben Krystallwasser enthalten oder nicht.

Das trockene Salz ist leicht zerreibbar, leicht löslich in Wasser und zerfließt an der Luft. Seine Analyse ergab folgende Resultate :

(Die Analysen wurden mit einem Salze von zwei verschiedenen Bereitungen ausgeführt.)

1. 0,3375 Grm. des Salzes gaben 0,2315 SO_4Ba .
2. 0,368 " " " " 0,253 "
3. 0,258 " " " " 0,269 CO_2 und 0,1075 H_2O .
4. 0,498 " " " " 0,523 " " 0,2055 "

In Procenten :

	Gefunden				Berechnet nach der Formel ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$) $_2$ Ba
	1.	2.	3.	4.	
C	—	—	28,43	28,64	28,00
H	—	—	4,62	4,58	4,08
Ba	40,32	40,40	—	—	39,94

Das Kalksalz. — Dieses Salz wurde, wie oben erwähnt, in derselben Weise wie das Barytsalz dargestellt. Die wässerige Lösung des Kalksalzes wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann unter einer Glasglocke über Schwefelsäure eingedampft. Nach der Entwässerung bildete sich ein Syrup,

welcher nach dem Trocknen zwischen 100 und 120° zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Dieses Salz löste sich leicht in Wasser und zerfloß an der Luft. Behufs der Analyse wurde es rasch in Pulverform verwandelt und einige Tage im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

1. 0,593 Grm. des Salzes gaben 0,323 SO_4Ca , was 16,02 pC. Ca entspricht.
2. 0,2945 Grm. des Salzes gaben 0,167 SO_4Ca , was 16,67 pC. Ca entspricht.
3. 0,156 Grm. des Salzes gaben 0,0885 SO_4Ca , was 16,68 pC. Ca entspricht.

Das Kalksalz der Oxybuttersäure muß 16,26 pC. Ca enthalten.

Die freie Säure wurde aus dem Barytsalze erhalten. Die wässrige Lösung desselben wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch von Aether und Alkohol ausgezogen. Wegen Mangel an Material mußte ich die Bestimmung der Krystallform so wie das nähere Studium der Säure unterlassen.

Um die Natur der erhaltenen Oxybuttersäure zu bestimmen, schien es mir interessant, ihr Verhalten zu oxydirenden Substanzen und zu Jodwasserstoff zu studiren. Bei diesen Versuchen wurde das Barytsalz verwendet und die Quantität der sich bildenden Producte bestimmt.

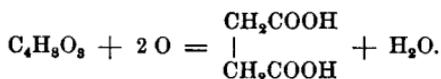
Oxydation des Barytsalzes. — 0,964 Grm. des Barytsalzes wurde in einem Kolben am aufsteigenden Kühler mit einer Mischung von 2 Grm. zweifach-chromsaurem Kali und 4 Grm. Schwefelsäure, welche vorher mit 35 Grm. Wasser verdünnt wurden, bearbeitet. Nach einem zweistündigen Erwärmen wurde die violett gefärbte Flüssigkeit abgekühlt und ungefähr 10 Mal mit dem dreifachen Volumen Aether ausgezogen. Alle Auszüge wurden vereinigt und der Aether abdestillirt. Da die erhaltene krystallinische Säure noch etwas

grün gefärbt war, so wurde sie noch einmal aus Aether umkrystallisirt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde 0,501 Grm. einer krystallinischen Säure erhalten. Die Krystallform dieser Säure, sowie der Schmelzpunkt, welcher bei 180° lag, zeigten mir, dafs ich es mit Bernsteinsäure zu thun hatte. Die Analysen des Silbersalzes bestätigten auch diese Schlufsfolgerung :

1. 0,4255 Grm. des Salzes gaben 0,2755 Ag, was 64,74 pC. Ag entspricht.
2. 0,4445 Grm. des Salzes gaben 0,2880 Ag, was 64,79 pC. Ag entspricht.

Bernsteinsaures Silber mufs der Theorie nach 65,05 pC. Ag enthalten.

Auf diese Weise kann die Oxydation der Oxybuttersäure durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Dafs die Reaction nach vorstehender Gleichung vor sich geht, wird durch das Quantum der gebildeten Bernsteinsäure bestätigt. Es mufsten sich aus der verbrauchten Quantität des Barytsalzes 0,6632 Grm. Bernsteinsäure bilden; erhalten wurden aber 0,5010 Grm., d. h. 75,54 pC. des theoretischen Quantum. Die fehlende Quantität kann als Verlust beim Versuche betrachtet werden.

Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Barytsalz. — 1,1565 Grm. des Barytsalzes wurden mit einem ziemlich grossen Ueberschufs rauchender Jodwasserstoffsäure in einem zugschmolzenen Rohre im Laufe von 4 Stunden auf 134° erhitzt. Da nach dieser Erwärmung die Ausscheidung bedeutender Quantitäten Jods nicht zu bemerken war, so wurde die Erhitzung des Rohrs fortgesetzt. Zuerst wurde das Rohr ungefähr 5½ Stunden auf 157°, dann im Laufe von 4½ Stunden auf 170° und schliesslich 4½ Stunden auf 200° erhitzt. Nach der letzten Erwärmung war zwar der Inhalt des Rohrs stark braun gefärbt; dennoch konnte man dem Augenschein nach

diese Färbung mehr der von der hohen Temperatur erlittenen Zersetzung des Jodwasserstoffs, aber nicht der Einwirkung der Substanzen auf einander zuschreiben. Das Rohr wurde geöffnet, der Inhalt in einen Kolben übergossen, mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Es wurde ungefähr die Hälfte abdestillirt und das Destillat so wie der Rückstand mit Silberoxyd neutralisirt.

Aus dem Destillat wurde das ausgeschiedene Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat im Exsiccator eingedampft.

Die Analyse des auf die erwähnte Weise bereiteten Silbersalzes ergab folgende Resultate :

0,0665 Grm. des Salzes gaben 0,037 Silber, was 57,14 pC. Ag entspricht.

Ogleich der ermittelte Procentgehalt dem Procentgehalt des Silbers im buttersauren Silber nahe war (letztenannte Verbindung muſs 55,38 pC. Ag enthalten), sprachen die Krystallform so wie der Geruch der ausgeschiedenen freien Säure nicht dafür, dafs das erhaltene Salz wirklich buttersaures Silber sei.

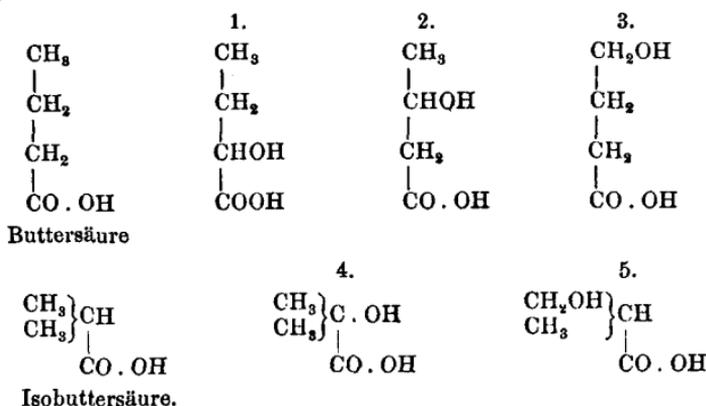
Mir schien es wahrscheinlicher, dafs das erhaltene Salz oxybuttersaures Silber sei, dem eine kleine Quantität bernsteinsaures Silber beigemischt ist, welches sich aus der Oxybuttersäure unter der oxydirenden Einwirkung des Silberoxyds bilden konnte.

Der Rückstand nach der Destillation wurde, wie schon erwähnt, mit Silberoxyd bearbeitet. Die Flüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des Jodsilbers zum Zweck der Barytentfernung mit Kohlensäureanhydrid bearbeitet. Der ausgeschiedene kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt und die erhaltene Flüssigkeit zuerst im Wasserbade und dann im Exsiccator eingedampft. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz (0,3205 Grm.) war dem Aeuſseren nach vom oxybuttersauren Baryt nicht zu unterscheiden.

Also auf Grund des eben Auseinandergelegten kann man, wie es mir scheint, schliessen, dass Jodwasserstoffsäure unter obengenannten Bedingungen auf Oxybuttersäure keine Wirkung ausübt. Wenn solche Folgerung durch weitere Untersuchungen bestätigt wird, so scheint mir diese Thatsache insofern interessant zu sein, dass hiermit die vollste Analogie zwischen meiner Oxybuttersäure und der Aethylenmilchsäure bewiesen würde. In der That ist aus den Arbeiten von Wislicenus bekannt*), dass die Aethylenmilchsäure durch Jodwasserstoff nicht in Jodpropionsäure verwandelt wird; eben so kann meine Oxybuttersäure wahrscheinlich auch nicht in Jodbuttersäure verwandelt werden, in Folge dessen wird aus ihr auch keine Buttersäure erhalten, da der Entstehung letzterer die Bildung der Jodbuttersäure vorhergehen muss.

Constitution der Oxybuttersäure. — Der Theorie nach sind wie bekannt fünf isomere Oxybuttersäuren denkbar; welche aus den Formeln der zwei isomeren Buttersäuren abgeleitet werden können, indem man ein Wasserstoffatom auf verschiedene Art durch Hydroxyl substituirt.

Die Constitution dieser Säuren kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden :

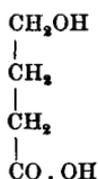


*) Diese Annalen **167**, 353.

Bis zur gegenwärtigen Zeit sind drei Oxybuttersäuren näher studirt worden, nämlich α - und β -Oxybuttersäure und α -Oxyisobuttersäure.

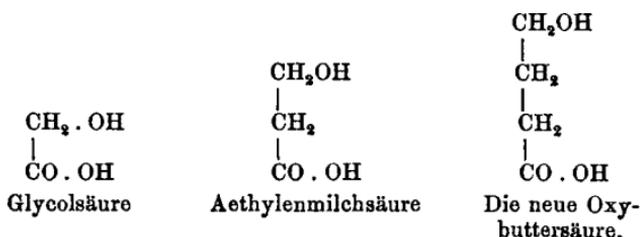
Schon bei oberflächlicher Vergleichung der Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure mit den Eigenschaften schon bekannter Oxybuttersäuren wird klar, dafs erstere den letzteren isomer ist.

Für die Annahme der eben angeführten Formeln für meine Säure spricht ihre charakteristische Verwandlung in Bernsteinsäure, da Säuren mit den unter Nr. 3 und 5 angegebenen Formeln der Theorie nach bei der Oxydation eine zweibasische Säure mit der Zusammensetzung der Bernsteinsäure liefern müssen. Da aber einerseits die Säure mit der Formel Nr. 3 gewöhnliche Bernsteinsäure, die mit der Formel Nr. 5 Isobernsteinsäure liefern mufs, andererseits da die von mir erhaltene Oxybuttersäure gewöhnliche Bernsteinsäure liefert; so folgt hieraus, dafs sie die Constitutionsformel :



besitzen mufs.

Bei der Vergleichung der Constitutionsformel der von mir erhaltenen Oxybuttersäure mit den Constitutionsformeln ihrer niedrigeren Homologen wird klar, dafs die genannte Säure die ächte Homologe der Glycol- und Aethylenmilchsäure darstellt :



Diese Homologie genannter Säuren tritt nicht nur bei den Constitutionsformeln hervor, sondern auch bei ihren Umwandlungen, so z. B. tritt sie deutlich hervor bei der Oxydation, wobei sich zweibasische, unter einander homologe Säuren bilden.

Auf Grund des eben Auseinandergesetzten schlage ich vor, die neue Säure *normale Oxybuttersäure* zu nennen.

Ich werde jetzt zu meinen Versuchen, die auf die Bestimmung der Natur des Products der Reduction des Succinylchlorids gerichtet waren, übergehen.

Oxydation des Products durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure. — Um sich vorläufig zu überzeugen, dafs die genannte Mischung mit dem Producte reagiren wird, wurde 1 Grm. zweifach-chromsaures Kali und 2 Grm. mit 15 Grm. Wasser verdünnter Schwefelsäure genommen und zu dieser Mischung das Product hinzugehan. Die Reaction fing sogar bei gewöhnlicher Temperatur an; dennoch war zum Zweck ihrer Beendigung eine Erwärmung der Mischung nicht zu vermeiden. Nach einstündigem Erwärmen wurde die Mischung abgekühlt und mit Aether ausgezogen. Nach der Entfernung des letzteren wurde im Rückstande eine krystallinische Säure erhalten, welche zuerst in ein Ammoniaksalz und dann durch Versetzung mit Silbernitrat in ein Silbersalz verwandelt wurde.

Bei der Analyse des letzteren wurden folgende Resultate erhalten :

0,0505 Grm. des Salzes gaben 0,0328 Silber, was 64,95 pC. Ag entspricht.

Dieses Resultat zeigte mir, dafs sich bei der Oxydation eine Säure bildet mit der Zusammensetzung der Bernsteinsäure, deren Silbersalz 65,06 pC. enthalten mufs.

Bei Wiederholung der Oxydation in größerem Mafsstabe wurde das Quantum der sich bildenden Bernsteinsäure bestimmt.

0,4 Grm. des Productes wurden mit 2 Grm. zweifach-chromsaurem Kali und 3,5 Grm. vorher mit 35 Grm. Wasser verdünnter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die abgekühlte Mischung wurde ungefähr 10 Mal mit dem dreifachen Volum Aether ausgezogen. Alle Aetherauszüge wurden vereinigt und der Aether abdestillirt. Die nachgebliebene Bernsteinsäure war etwas grün gefärbt und wurde deshalb aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden 0,429 Grm. Bernsteinsäure erhalten.

Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure lag bei 180° und die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate :

0,9 Grm. des Salzes gaben 0,583 Silber, was 64,77 pC. Ag entspricht. Der Theorie nach muß das Silbersalz der Bernsteinsäure 65,06 pC. Ag enthalten.

Aus den angeführten Daten geht hervor, daß sich bei der Oxydation des Products Bernsteinsäure bildet und daß diese das alleinige Product der Reaction ist. In der That, wenn man für das Product der Reaction die Formel $C_4H_6O_2$ annimmt, so müßte sich 0,5488 Grm. Bernsteinsäure bilden; erhalten wurde aber 0,429 Grm., d. h. 78,17 pC. des theoretischen Quantums. Die fehlende Quantität kann, wie mir scheint, als unvermeidlicher Verlust beim Versuche betrachtet werden.

Auf diese Weise stimmt das Verhalten des bei der Reduction erhaltenen Products zu zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit der Annahme, daß das Product die Formel Nr. 1 oder 2 besitzt. Zwar läßt dieses Verhalten auch die Formeln Nr. 3 und 4 zu, aber die Unmöglichkeit dieser Annahme ist schon durch das Verhalten des Products zu Aetzbaryt und Aetzkalk bewiesen.

Oxydation des Products durch Salpetersäure. — 0,5775 Grm. der Substanz wurden bei Erwärmung auf dem

Wasserbade in einem hohen Becherglas mit Salpetersäure bearbeitet. Nach dem Entweichen der letzteren wurde der nachgebliebene krystallinische Rückstand im Exsiccator getrocknet und gewogen; erhalten wurde 0,24 Grm. Da aber der krystallinische Rückstand gelb gefärbt war, so wurde er noch einmal mit Salpetersäure übergossen, die Mischung auf dem Wasserbade eingedampft und der erhaltene Rest noch einmal gewogen; auf diese Weise wurde 0,1477 Grm. einer krystallinischen Substanz erhalten. Hieraus ist zu ersehen, daß in diesem Fall die Reaction nicht so rein, wie bei der Oxydation durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure vor sich geht; denn sollte sie rein vor sich gehen, so müßte man aus 0,5775 Grm. der Substanz 0,7923 Grm. erhalten; erhalten wurde aber nach der ersten Wägung 0,24 Grm., nach der zweiten 0,1477 Grm.

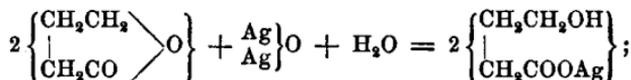
Der Schmelzpunkt der bei der Oxydation durch Salpetersäure erhaltenen Säure lag bei 180° :

Das aus letzterer in einer Quantität von 0,3025 Grm. bereitete Silbersalz ergab bei der Analyse 0,1965 Ag, was 64,95 pC. Ag entspricht; berechnet wurde für bernsteinsaures Silber 65,06 pC. Ag.

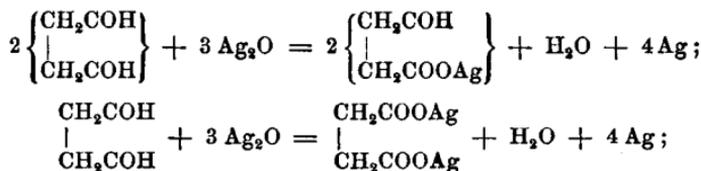
Also alle obenerwähnten Versuche benutzend kann man schliessen, daß das bei der Reduction des Succinylchlorids entstehende Product entweder Bernsteinsäurealdehyd, oder das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure ist. Welches denn von beiden? Diese Frage zu lösen schienen mir folgende Reagentien im Stande zu sein : Silberoxyd, Jodwasserstoff und Phosphorchlorid. Ich studirte deshalb das Verhalten des Products zu den eben erwähnten Reagentien.

Verhalten des Products zu Silberoxyd. — Zum Studium dieser Reaction übergehend habe ich folgende theoretische Betrachtungen hinsichtlich der Einwirkung des Silberoxyds

auf das Anhydrid der Oxybuttersäure oder auf das Bernsteinsäurealdehyd benutzt. Sollte das erhaltene Product mit der ersten Verbindung identisch sein, so müßte sich bei der Einwirkung von Silberoxyd nur Oxybuttersäure allein bilden, was aus folgender Gleichung zu sehen ist :



wenn es aber als Bernsteinsäurealdehyd betrachtet werden muß, so müssen sich in diesem Falle entweder Bernsteinsäure, oder eine Aldehydosäure, oder schließlich beide zusammen bilden, was durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann :



Nach einer zweistündigen Erhitzung des Products mit Silberoxyd, wobei man an der inneren Wand des Kolbens die Bildung eines Silberspiegels bemerken konnte, wurde der Inhalt des Kolbens erkalten gelassen und vom Niederschlag abfiltrirt. Der Niederschlag, so wie die Lösung enthielten Salze organischer Säuren und wurden deshalb alle beide der Untersuchung unterworfen. Nach der Bearbeitung des im Wasser suspendirten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff wurde die wässerige Lösung abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Die rückständige krystallinische Säure schmolz bei 180° und die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate :

0,126 Grm. des Salzes gaben 0,082 Silber, was 65,08 pC. Ag entspricht.

Da das bernsteinsäure Silber der Theorie nach 65,06 pC. Ag enthalten muß, so ist die aus dem ungelösten Silbersalz erhaltene organische Säure als Bernsteinsäure zu betrachten.

Das Silbersalz, welches sich in der wässerigen Lösung befand, wurde beim Verdampfen der letzteren unter dem Exsiccator in undeutlichen Krystallen erhalten. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden von den zuletzt ausgeschiedenen gesondert gesammelt. Die Analysen dieses Silbersalzes ergaben folgende Resultate :

Erste Ausscheidung :

1. 0,3159 Grm. des Salzes gaben 0,2675 CO₂ und 0,081 H₂O.
2. 0,2268 Grm. des Salzes gaben 0,1165 Silber.

Zweite Ausscheidung :

3. 0,084 Grm. des Salzes gaben 0,043 Silber.
4. 0,1844 Grm. des Salzes gaben 0,094 Silber.

In Procenten :

	Gefunden				Berechnet nach der Formel CH ₂ COH CH ₂ COOAg
	1.	2.	3.	4.	
C	23,09	—	—	—	22,96
H	2,84	—	—	—	2,39
Ag	—	51,36	51,19	50,97	51,67

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dafs das analysirte Salz die Zusammensetzung des Silbersalzes einer Aldehydosäure

von der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOAg} \end{array}$ hat.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sprechen dafür, dafs das von mir erhaltene Product Bernsteinsäurealdehyd ist.

Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Product. — Wenn das erhaltene Product das Anhydrid der Oxybuttersäure wäre, so müfste bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Buttersäure entstehen; wenn es aber Bernsteinsäurealdehyd ist, so mufs es entweder ohne Veränderung bleiben, oder irgend welche andere Producte geben, nur nicht Buttersäure.

Circa 2 Grm. des erhaltenen Products wurden mit rauchender Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Rohre

ungefähr fünf Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dieser Operation war zwar der Inhalt des Rohres rothbraun gefärbt, dennoch konnte man, dem Augenscheine nach, diese Färbung mehr der von der hohen Temperatur erlittenen Zersetzung einer kleinen Quantität Jodwasserstoff zuschreiben. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, der Inhalt in einen Kolben übergegossen, mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und bis zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat und der Rückstand wurden gesondert mit Silberoxyd bearbeitet. Das sich dabei ausscheidende Jodsilber wurde abfiltrirt und die Filtrate im luftleeren Raum über Schwefelsäure eingedampft. Die Analysen dieser Salze ergaben folgende Resultate :

Silbersalz aus dem Destillate :

Erste Abscheidung :

0,2805 Grm. des Salzes gaben 0,1245 Silber, was 59,71 pC. Silber entspricht.

Zweite Abscheidung :

0,073 Grm. des Salzes gaben 0,037 Silber, was 50,68 pC. Ag entspricht.

Silbersalz aus dem Rückstande :

0,1575 Grm. des Salzes gaben 0,0805 Silber, was 51,11 pC. Ag entspricht.

Aus den erhaltenen Resultaten schloß ich, dafs bei der Reaction sich Buttersäure nicht bildet, da ihr Silbersalz 55,38 pC. Silber enthalten mufs. Diese Schlufsfolgerung wurde noch durch die Krystallform des Silbersalzes unterstützt, so wie durch den Umstand, dafs bei der Ausscheidung der freien Säure der charakteristische Geruch der Buttersäure nicht hervor trat. Mir schien, dafs Jodwasserstoff unter oben-angegebenen Bedingungen auf das von mir erhaltene Product ohne Einwirkung blieb und dafs das erhaltene Silbersalz als Resultat der Einwirkung des Silberoxyds auf das unveränderte Product betrachtet werden mufs. Wenigstens sprechen die

bei den Analysen der Silbersalze erhaltenen Zahlen nicht dawider :

Gefunden :		Im Silbersalze
Im Silbersalze des Destillats	Zweite Ausscheidung	des Rückstandes
Erste Ausscheidung	50,68	51,11
59,9		
Berechnet :		
nach der Formel	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOAg} \\ \hline 51,67 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOAg} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOAg} \\ \hline 65,06 \end{array}$

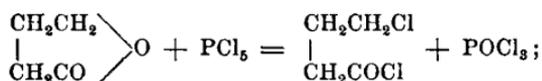
Allen angegebenen Zahlen gemäß kann man, wie mir scheint, schliessen, daß die zuerst ausgeschiedenen Krystalle aus dem Destillat das Silbersalz der Aldehydosäure, dem eine kleine Quantität bernsteinsaures Silber beigemischt ist, darstellen, während die zuletzt ausgeschiedenen Krystalle, so wie das Silbersalz aus dem Rückstande, Salze der Aldehydosäure sind.

Die auf diese Weise bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das von mir erhaltene Product erlangten Resultate widersprechen nicht der Annahme, daß letzteres Bernsteinsäurealdehyd vorstelle. Berücksichtigt man die kürzlich publicirte Arbeit von Wislicenus *) „Ueber die synthetisch dargestellte Aethylenmilchsäure“, so muß man gestehen, daß das Verhalten des von mir erhaltenen Products zu Jodwasserstoff nicht als Beweis für die Annahme, mein Product sei Bernsteinsäurealdehyd, betrachtet werden kann. In der That hat Wislicenus bewiesen, daß die Aethylenmilchsäure unter Einwirkung von Jodwasserstoff nicht in Jodpropionsäure verwandelt wird. Hiernach müßte sich das von mir erhaltene Product, wenn es nur das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure wäre, zu Jodwasserstoff ganz in derselben Weise verhalten wie die

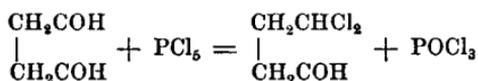
*) Diese Annalen **167**, 353.

Aethylenmilchsäure, da erstere Verbindung das Anhydrid des echten Homologen der Aethylenmilchsäure ist. Wenn aber das ermittelte Product nicht in Jodbuttersäure verwandelt werden konnte, so wäre auch seine Umwandlung in Buttersäure undenkbar, da, meiner Meinung nach, erstere Umwandlung letzterer vorhergehen muß.

Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Product. — Hinsichtlich des Umstandes, daß ich nur eine festgestellte Thatsache besitze, welche zur Bestimmung der Natur des von mir erhaltenen Products dienen konnte (nämlich sein Verhalten zu Silberoxyd), studirte ich auch sein Verhalten zu Phosphorchlorid. Wenn das von mir erhaltene Product das Anhydrid der Oxybuttersäure ist, so muß die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen :



wenn es aber Bernsteinsäurealdehyd ist, so muß die Zersetzung nach der Gleichung :



stattfinden.

Ungefähr 3 Grm. des Products wurden mit Phosphor-pentachlorid im Verhältnisse eines Moleculs auf ein Molecul des Products genommen. Bei gelindem Erwärmen wurde die Mischung flüssig. Diese Flüssigkeit wurde mit Wasser behandelt, der Destillation unterworfen und ungefähr die Hälfte abdestillirt. Um sich zu überzeugen, ob der Rückstand von der Destillation Chlorbuttersäure enthält, wurde er mit Natrium-amalgam in Gegenwart von Salzsäure behandelt. Nach dieser Operation wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgossen und der Destillation fast bis zur Trockne unterworfen. Das

Destillat wurde mit Silberoxyd gesättigt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat unter der Glocke der Luftpumpe eingedampft. Der auf diese Weise erhaltene sehr unbedeutende Rückstand konnte nicht buttersaures Silber sein, sowohl die Krystallform, als auch der Geruch, nach Hinzusetzen von Schwefelsäure, sprachen dagegen.

Die kleine Ausbeute des Silbersalzes zwang mich zur Annahme, daß das hauptsächlichste Product der Reaction sich im Destillat befindet. Ich untersuchte deshalb letztgenanntes Destillat. Es bestand hauptsächlich aus einer wässerigen Flüssigkeit, auf deren Oberfläche ölige Tropfen schwammen. Dieses Oel wurde mit Aether ausgezogen und nach der Entfernung des letzteren der Destillation mit einem Thermometer unterworfen. Der größte Theil ging zwischen 225 und 230° über. Nachdem dieser Theil besonders gesammelt worden, habe ich ihn der Analyse unterworfen mit der Absicht, wenn auch nur annähernde Anzeichen über dessen Natur zu erhalten. Die Analysen ergaben folgende Resultate :

1. 0,3107 Grm. der Substanz gaben 0,3675 CO₂ und 0,0855 H₂O.
2. 0,702 Grm. der Substanz gaben 1,2182 ClAg.

In Procenten :

C	32,25
H	3,06
Cl	42,92

Die ermittelten Zahlen erlauben, wie mir scheint, bis zu einem bestimmten Grade den Schlufs, daß das bei der Reaction entstehende Product wahrscheinlich unreinen Dichlorbuttersäurealdehyd oder dessen Hydrat vorstellte. Der Theorie nach müssen die eben genannten Verbindungen folgende Quantitäten Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten :

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	$2 \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COH} \end{array} \right\} + \text{H}_2\text{O}$
C	34,05	32,00
H	4,25	4,66
Cl	50,3	47,33

Wenn auch das ermittelte Resultat über die Natur des Hauptproducts der Reaction keinen bestimmten Schlufs ziehen läßt, scheint mir dennoch die Thatsache schon wichtig, dafs bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Product der Reduction des Succinylchlorids kein Chlorbuttersäurechlorid entsteht, welches sich bilden müßte, wenn das Product das Anhydrid der Oxybuttersäure sein sollte.

Also auf Grund aller eben auseinandergesetzten Versuche glaube ich, dafs wir das vollste Recht haben, mit Sicherheit zu behaupten, dafs bei der Reduction des Succinylchlorids in ätherischer Lösung Bernsteinsäurealdehyd sich bildet.

Ich schreite nun zur Beschreibung der Untersuchung des trockenen Rückstandes, welcher erhalten wurde nach dem Ausziehen mit Aether der Producte der Einwirkung des Succinylchlorids mit Essigsäure auf das Natriumamalgam.

Der von einigen Darstellungen erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat nach dem Zusatze eines grofsen Ueberschusses von Schwefelsäure fünf oder sechs Mal mit Aether ausgezogen. Aus den vereinigten Aetherauszügen wurde der Aether abdestillirt und das erhaltene Liquidum, nachdem die beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle der Bernsteinsäure entfernt worden waren, der Destillation mit einem Thermometer unterworfen. Zuerst wurde bis 150° abdestillirt, wobei hauptsächlich Wasser und Essigsäure übergingen, dann wurde die Flüssigkeit abgekühlt, von den ausgeschiedenen Krystallen der Bernsteinsäure getrennt und noch einmal der Destillation unterworfen. Der zwischen 150 und 210° übergende Theil wurde besonders gesammelt. Beim Fractioniren dieses Destillats wurde die zwischen 195° und 210° übergende Portion gesammelt.

Nach der Bearbeitung derselben mit Wasser wurde die wässrige Lösung durch ein nasses Filtrum filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der fractionirten Destillation unterworfen. Beim Fractioniren wurde derjenige Theil gesammelt, welcher, beim Barometerstand 755,9 MM. bei 0°, zwischen 199 und 201° übergangt*).

Die Analysen dieser Portion ergaben folgende Resultate :

1. 0,1715 Grm. der Substanz gaben 0,3525 CO₂ und 0,113 H₂O.
2. 0,2705 Grm. der Substanz gaben 0,5525 CO₂ und 0,172 H₂O.

In Procenten :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel C ₄ H ₆ O ₂
	1.	2.	
C	56,05	55,7	55,81
H	7,32	7,06	6,97

Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Zusammensetzung des Bernsteinsäurealdehyds gut überein. Auch die Eigenschaften der erhaltenen Substanz waren die des Bernsteinsäurealdehyds.

Zum Schlufs erlaube ich mir die bei meiner Untersuchung erhaltenen Hauptresultate kurz zusammenzufassen :

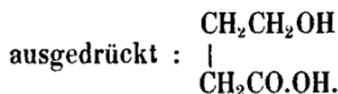
1. Bei der Reduction des Succinylchlorids in ätherischer Lösung durch Natriumamalgam und Essigsäure bildet sich

hauptsächlich Bernsteinsäurealdehyd : $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COH.} \end{array}$

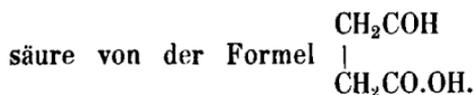
2. Bei der Einwirkung von caustischen Basen auf das Bernsteinsäurealdehyd entsteht eine neue Oxybuttersäure, welche durch Jodwasserstoff nicht in Buttersäure verwandelt

*) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis + 35°, die Temperatur beim Destillirapparate war 32°.

werden konnte und bei der Oxydation Bernsteinsäure liefert. Die Constitution dieser Säure wird durch folgende Formel



3. Bei der Einwirkung von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf den Bernsteinsäurealdehyd, so wie bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure; bei der Einwirkung von Silberoxyd auf dieselbe Verbindung entsteht neben der Bernsteinsäure wahrscheinlich eine Aldehyd-



4. Jodwasserstoff scheint auf den Bernsteinsäurealdehyd ohne Wirkung zu sein.

5. Bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf den Bernsteinsäurealdehyd wird in letzterem, wie es scheint, ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Chlor substituirt und auf diese Weise Dichlorbuttersäurealdehyd gebildet.

Kasan December 1873.
