

Zur Kenntniss der disubstituirten Bernsteinsäuren;
von *H. Kirchhoff*¹⁾.

Isodibrombernsteinsäure.

Zur Darstellung des Anhydrids der Isodibrombernsteinsäure wird nach Kekulé²⁾ Maleinsäureanhydrid, nach Pictet³⁾ eine Lösung dieses Anhydrids in Chloroform mit Brom bei 100° erhitzt. Da aber, wie Kekulé beobachtete, das Additionsproduct bei dieser Temperatur Bromwasserstoff abspaltet, so kann in der angegebenen Weise keine reine Verbindung erhalten werden. Erhitzen ist, um die Anlagerung des Broms zu bewirken, kaum nothwendig. In Chloroform gelöst addirt das Maleinsäureanhydrid in ganz kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung die berechnete Menge Brom und das Chloroform kann durch einen trocknen Luftstrom bei ganz mässiger Wärme abgetrieben werden. Noch besser bringt man das Maleinsäureanhydrid ohne Lösungsmittel in einer Retorte mit angeschmolzenem Kühlrohre mit der berechneten Menge Brom zusammen und erwärmt nur etwa bis zum Schmelzen des Anhydrids (53°). Nach kurzer Zeit ist das Brom völlig verschwunden und eine fast farblose, klare, ölige Flüssigkeit zurückgeblieben, ohne dass sich die geringste Abspaltung von Bromwasserstoff bemerklich macht. Einen etwaigen Ueberschuss von Brom entfernt man durch einen Strom trockner Luft.

Das Isodibrombernsteinsäureanhydrid bleibt lange flüssig, wie auch schon Kekulé und Pictet angegeben haben, und trübt sich, wenn es nicht sofort eingeschmolzen wird, durch Ausscheidung von etwas Hydrat. Nach einiger Zeit erstarrt es; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz wird es sofort fest.

Kekulé beobachtete, dass bei der Verbindung von Isodibrombernsteinsäureanhydrid mit Wasser etwas gewöhnliche Di-

¹⁾ Aus des Verf. Dissertation, Halle 1889.

²⁾ Diese Annalen Suppl. **2**, 87.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1670.

brombernsteinsäure entsteht, was Pictet nicht gefunden haben will. Bei wiederholter Darstellung der Isodibrombernsteinsäure aus dem Anhydrid habe ich jedesmal eine nicht unbedeutliche und nicht zu übersehende Menge von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure erhalten; eine annähernde Bestimmung ergab, dass ungefähr 19 pC. gewöhnliche Dibrombernsteinsäure entstehen.

Auch bei Verbindung des Anhydrids mit Wasser muss jede Temperaturerhöhung vermieden werden, da die Isodibrombernsteinsäure in wässriger Lösung schon bei 14° Bromwasserstoff abzuspalten beginnt⁴⁾ und bei 100° vollständig in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure zerfällt. Man giesst das Anhydrid in kleinen Antheilen unter Umschütteln in Eiswasser, vor jedem neuen Zusatz abwartend, bis das Zugegebene vollständig in Lösung gegangen ist.

Die so erhaltene Lösung, die durch gewöhnliche Dibrombernsteinsäure getrübt ist, lässt man einige Zeit stehen, filtrirt und zieht mit Aether aus. Die mit Chlorcalcium entwässerte Lösung hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten die Isodibrombernsteinsäure in klaren rhombischen Tafeln; sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

Die Salze der Isodibrombernsteinsäure sind sehr unbeständig, schon bei der Sättigung der Säure mit Carbonaten in der Kälte wird Brommetall gebildet. Nur das Kalksalz konnte einigermaßen rein zur Analyse gewonnen werden.

Isodibrombernsteinsaures Calcium, $C_4H_2Br_2O_4Ca + 3H_2O$. Das Salz, durch Digeriren der Säurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Kalk dargestellt, krystallisirt beim Eindunsten in gewöhnlicher Temperatur in Gruppen von kleinen, tafelförmigen Krystallen.

I.	0,4335 g	gaben	0,1864 Br.
	0,7056 g	„	0,1072 H_2O .
	0,7056 g	„	0,0815 Ca.

⁴⁾ Wislicenus, diese Annalen **246**, 66.

II. 0,6973 g gaben 0,0806 Ca.

III. 0,4143 g „ 0,0479 Ca.

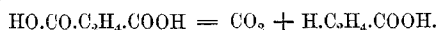
	Berechnet für $C_4O_4H_2Br_2Ca + 3H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Br	43,48	43,00	—	—
H ₂ O	14,67	15,19	—	—
Ca	10,87	11,55	11,56	11,56

Dibrombernsteinsäure.

Unter Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt die Fumarsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht Brom auf, so dass man Druckflaschen nicht nöthig hat. Dass das Sonnenlicht die Addition von Halogenen begünstigt, ist mittlerweile auch von anderer Seite⁵⁾ beobachtet worden. Fumarsäure wird mit der nöthigen Menge Brom und etwas Wasser in einer gewöhnlichen Spiritusflasche mit gut eingeriebenem und festgebundenem Stopfen unter öfterem Durchschütteln den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt; innerhalb eines Tages ist das Brom addirt.

Ein Anhydrid der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure mittelst Phosphorpentachlorids darzustellen, gelang nicht. Auf dem Wasserbade tritt keine Reaction ein; bei stärkerem Erhitzen erhält man Brommaleinsäureanhydrid.

Ebensowenig gelangen Versuche, die Dibrombernsteinsäuren zu gebromten Propionsäuren zu oxydiren. Nach Seecamp⁶⁾ wird Bernsteinsäure, in wässriger Lösung mit etwas Uranoxysalz versetzt, durch das Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure zerlegt:



War es möglich, diese, ähnlich der elektrolytischen Zersetzung, auf Oxydation beruhende Spaltung auch bei den dibromsubstituirten Bernsteinsäuren herbeizuführen, so konnte damit ein Einblick in die Constitution dieser genannten Säuren gewonnen werden: wenn nur geometrisch verschieden, müssten

⁵⁾ Fittig, diese Annalen **259**, 18; Wislicenus, ebenda **272**, 55; Michael, Journ. pract. Chem. [2] **46**, 381.

⁶⁾ Diese Annalen **133**, 253.

beide die gleiche bromirte Propionsäure liefern, structurverschieden würden sie dagegen zwei verschiedene Dibrompropionsäuren geben.

Monobrombernsteinsäure sowohl als die beiden Dibrombernsteinsäuren wurden nach der oben angegebenen Vorschrift Seecamp's mehrere Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es gelang jedoch ebensowenig wie bei der Elektrolyse⁷⁾ aus einer der drei genannten Säuren eine bromirte Fettsäure abzuscheiden, die ja durch Ausschütteln mit Aether sich leicht gewinnen lassen musste.

Ein gleichzeitig angesetztter Versuch mit Bernsteinsäure bestätigte die Angaben Seecamp's und lieferte bei reichlicher Entwicklung von Kohlensäure Propionsäure.

*Dichlorbernsteinsäuren*⁸⁾.

Fumarsäure mit Chlor zu verbinden versuchte Staute⁹⁾. Chlorwasser, das er anwendete, enthält jedoch so wenig Chlor, dass seine Versuche kaum einen Erfolg haben konnten; Chlorhydrat gab mit Fumarsäure eine gechlorte Säure, aber immer noch in zu geringer Menge. Leicht gelingt es, das Additionsproduct in grösseren Mengen zu bereiten, wenn man Fumarsäure mit wenig Wasser und flüssigem Chlor dem Sonnenlichte aussetzt.

In ein starkwandiges Einschmelzrohr giebt man 10 g Fumarsäure und etwa 5 g Eis; man kühlt das Rohr mit fester Kohlensäure und Aether ab und leitet durch ein bis eben unter das

⁷⁾ Lassar-Cohn, diese Annalen **251**, 352.

⁸⁾ Ueber Dichlorbernsteinsäuren war als die Kirchhoff'sche Dissertation erschien (1889) noch gar nichts bekannt; auch die nachfolgende Arbeit von van der Riet war nahezu abgeschlossen, als Michael (Journ. pract. Chem. [2] **46**, 392) Dichlorbernsteinsäuren durch Verbindung von Chlor mit Maleinsäureanhydrid und Fumarylchlorid darstellte. Die Beobachtungen Michael's werden durch die hier mitgetheilten ergänzt, theilweise auch berichtigt.

⁹⁾ Inaug.-Dissert. Jena 1878.

Niveau der äusseren Kältemischung reichendes Gasleitungsrohr einen raschen Strom von Chlor ein. Das Chlor verdichtet sich sehr schnell, so dass nur unerhebliche Mengen entweichen. Man kann die verdichtete Chlormenge durch Wägen des Rohres vor und nach der Chloreinführung bestimmen oder, was bequemer ist, man ermittelt annähernd die lichte Weite des Einschmelzrohres, berechnet wie viel Cubikcentimeter Chlor für die angewendete Menge Fumarsäure nöthig sind und wendet einen grossen Ueberschuss, etwa das Doppelte der berechneten Menge von Chlor an, da bei Mangel an Chlor die Dichlorbernsteinsäure mit unangegriffener Fumarsäure verunreinigt würde, während andererseits ein Ueberschuss von Chlor nicht weiter auf die Dichlorbernsteinsäure einwirkt.

Das Einschmelzrohr wird, noch in der Kohlensäure-Aethermischung befindlich, vor dem Gebläse zugeschmolzen und sodann den Sonnenstrahlen ausgesetzt.

Man muss sehr häufig umschütteln, sonst backt das Pulver von Fumarsäure durch die sich ausscheidende Dichlorbernsteinsäure zu einem festen Pfropfen zusammen, dessen innere Theile der Einwirkung des Chlors schwer zugänglich sind. Mit fortschreitender Addition wird die anfänglich steife Masse beweglicher; am zweiten Tage war sie zu einem dünnen Brei zergangen. Am vierten Tage kann man im Sommer bei klarem Wetter sicher sein, dass die Reaction beendet ist. Man stellt dann die Röhre in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz und lässt nach dem Aufblasen des Rohres das überschüssige Chlor heraus. Es hinterbleibt ein weisser Krystallbrei, der beim Absaugen die Hauptmenge der gebildeten Dichlorbernsteinsäure auf dem Filter zurücklässt. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether wird auch der in Wasser gelöste Antheil der Säure gewonnen; er wird mit dem erst ausgeschiedenen vereinigt und aus Wasser umkrystallisirt. Man bekommt so fast die theoretische Ausbeute.

Die Dichlorbernsteinsäure krystallisirt in hellen, sechsseitigen, zweiseitig zugeschärften Prismen; in Wasser ist sie

etwas leichter löslich als die Dibrombernsteinsäure. Von Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform wird sie leicht aufgenommen, in Benzol und Ligroin ist sie schwer löslich. Sie sintert gegen 190° und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 215° (Michael gibt den Schmelzp. 215° an).

I. 0,3857 g gaben 0,5868 AgCl, entsprechend 0,1452 Cl.

II. 0,5438 g „ 0,8314 AgCl, „ 0,2057 Cl.

0,4223 g gaben 0,4030 CO_2 , entsprechend 0,1099 C und 0,0979 H_2O ,
entsprechend 0,0109 H.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	37,97	37,65	37,83
C	25,67	—	26,02
H	2,14	—	2,58

Beim Stehen der wässrigen Lösung zersetzt sich die Dichlorbernsteinsäure unter Bildung von Chlorwasserstoff.

Salze der Dichlorbernsteinsäure.

Die Salze wurden durch Digeriren der Säurelösung mit kohlensaurem Salz in der Kälte dargestellt und im Vacuum eingedunstet. Beim Erhitzen verpufft das Silbersalz, während die anderen Salze sich aufblähen und voluminöse Kohle hinterlassen.

Dichlorbernsteinsaures Strontium, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Sr} + \text{H}_2\text{O}$. —

Die wässrige Lösung hinterlässt ein dickes Oel, das allmählich erstarrt. Durch Alkohol wird das Salz in Nadeln gefällt.

0,2962 g verloren bei 100° 0,0174.

0,3043 g gaben 0,3011 AgCl, entsprechend 0,0745 Cl.

0,1052 g „ 0,0666 SrSO_4 , entsprechend 0,0318 Sr.

	Berechnet für $(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2\text{Cl}_2)\text{Sr} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
H_2O	6,20	5,87	
Cl	24,44	24,48	
Sr	30,12	30,23	

Dichlorbernsteinsaures Calcium, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt in undeutlichen Krusten; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0,3288 g	gaben	0,0458 H ₂ O.
0,3993 g	„	0,4431 AgCl, entsprechend 0,1096 Cl.
0,3288 g	„	0,1726 CaSO ₄ , „ 0,0508 Ca.
0,3958 g	„	0,4388 AgCl, „ 0,1086 Cl.
0,1731 g	„	0,0905 CaSO ₄ , „ 0,0266 Ca.

Berechnet für		Gefunden	
C ₄ H ₂ O ₄ Cl ₂ Ca + 2H ₂ O			
H ₂ O	13,79	13,93	
Cl	27,20	27,45	27,44
Ca	15,33	15,45	15,37

Dichlorbernsteinsaures Baryum, C₄H₂Cl₂O₄Ba. — Das in Wasser leicht lösliche Barytsalz krystallisirt in kleinen warzenförmigen Krystallen und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

0,5087 g	gaben	0,4461 AgCl, entsprechend 0,1104 Cl.
0,5436 g	„	0,3853 BaSO ₄ , „ 0,2266 Ba.
0,7089 g	„	0,5037 BaSO ₄ , „ 0,2962 Ba.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₄ Ba		
Cl	22,05	21,70	
Ba	42,55	41,69	41,78

Dichlorbernsteinsaures Zink, C₄H₂Cl₂O₄Zn + 3H₂O. — Das Zinksalz krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in Tafeln.

0,2428 g	gaben	0,2270 AgCl, entsprechend 0,0562 Cl.
0,1868 g	„	0,0331 H ₂ O.
0,1868 g	„	0,1013 ZnSO ₄ , entsprechend 0,0409 Zn.

Berechnet für		Gefunden
C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₄ Zn + 3H ₂ O		
Cl	23,37	23,15
H ₂ O	17,76	17,72
Zn	21,38	21,90

Dichlorbernsteinsaures Silber, C₄H₂Cl₂O₄Ag₂. — Das Silbersalz erhält man durch Wechselzersetzung zwischen dichlorbernsteinsaurem Ammoniak und Silbernitrat als einen auch in heissem Wasser unlöslichen amorphen Niederschlag, der sich am Licht rasch dunkel färbt.

0,4584 g	gaben	0,3328 AgCl, entsprechend 0,0823 Cl.
0,4584 g	„	0,2795 Ag ₂ S, „ 0,2451 Ag.
0,4439 g	„	0,1948 CO ₂ , „ 0,0531 C und 0,0337 H ₂ O,
entsprechend 0,0037 H.		

	Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_4Ag_2$	Gefunden
Cl	17,71	17,95
Ag	53,87	53,47
C	11,97	11,96
H	0,50	0,83

Dichlorbernsteinsaures Kupfer, $C_4H_2Cl_2O_4Cu + 3H_2O$,
krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

0,4098 g verloren bei 100° 0,0750.

0,180 g gaben 0,1732 AgCl, entsprechend 0,0428 Cl.

0,2280 g gaben 0,2162 AgCl, entsprechend 0,0535 Cl.

0,2138 g „ 0,1095 $CuSO_4$, „ 0,0434 Cu.

0,4098 g „ 0,2128 $CuSO_4$, „ 0,0843 Cu.

	Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_4Cu + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	17,88	18,30
Cl	23,51	23,75 23,46
Cu	20,86	20,30 20,57

Dichlorbernsteinsaures Cadmium, $C_4H_2Cl_2O_4Cd + 3H_2O$. —
Das Cadmiumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystall-
lisirt in sternförmig gruppirten Nadeln; aus der wässrigen Lösung
wird es durch Alkohol gefällt.

0,3920 g verloren 0,0594 g.

0,4430 g gaben 0,3672 AgCl, entsprechend 0,0908 Cl.

0,3920 g „ 0,2334 $CdSO_4$, „ 0,1257 Cd.

	Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_4Cd + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	15,38	15,15
Cl	20,23	20,50
Cd	31,91	32,07

Diäthylester, $C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. — Wird die äthyl-
alkoholische Lösung der Dichlorbernsteinsäure mit Salzsäure
gesättigt, so scheidet sich der Ester schon beim Stehen theil-
weise aus. Die Flüssigkeit wird in eine durch Eis gekühlte
Lösung von kohlensaurem Natron gegossen, der ausfallende
Ester mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch Lösen des Esters in Alkohol und Ausfällen mit
Wasser erhält man ihn völlig rein; er fällt in grossen, schön

glänzenden Nadeln aus. In heissem Wasser ist er etwas löslich, sehr leicht in Weingeist, Chloroform und ätherischen Lösungsmitteln. Er hat einen aromatischen Geruch, der bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach ist, beim Erhitzen aber stärker hervortritt und stechend wird. Mit Wasser gekocht, verflüchtigt sich der Ester; das Wasser, mit dem er erhitzt wurde, reagirt neutral, also hat keine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattgefunden. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 61,75—62°.

0,2908 g gaben 0,3374 AgCl, entsprechend 0,0835 Cl.

0,3560 g „ 0,5221 CO₂, „ 0,1424 C und 0,1667 H₂O,
entsprechend 0,0185 H.

	Berechnet für C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₄ (C ₂ H ₅) ₂	Gefunden
Cl	29,22	28,71
C	39,51	40,00
H	4,94	5,20

Dimethylester, C₄H₂Cl₂O₄(CH₃)₂. — Analog dem Diäthylester bereitet fällt der Ester krystallinisch aus; er wird auf einem durch Eiswasser äusserlich gekühlten Trichter abgesaugt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als ein Oel ausgeschieden, das auch bei längerem Stehen nicht fest wird, sondern erst in einer Kältemischung erstarrt.

0,3194 g gaben 0,4182 AgCl, entsprechend 0,1035 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	33,02	32,40

In Methylalkohol und Aether ist der Ester sehr leicht löslich; er krystallisirt in ganz vorzüglich ausgebildeten, derben Prismen und kann leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Aus der verdunstenden Lösung flüssig ausgeschieden wird er durch einen Splitter des krystallisirten Esters zum Erstarren gebracht. Der Schmelzpunkt des Dimethylesters liegt bei 31,5—32°.