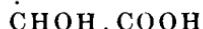


613. C. A. Bischoff: Isomere Dialkylbernsteinsäuren.

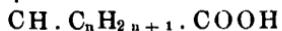
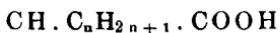
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. November.)

Die Abhandlung der HHrn. R. Otto und A. Rössing auf S. 2736 der Berichte, welche mir soeben zugekommen ist, veranlasst mich, aus meinen zur Zeit noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der symmetrischen dialkylsubstituierten Bernsteinsäuren schon jetzt einiges mitzutheilen. Zur Fortsetzung meiner früheren¹⁾ Versuche wurde ich veranlasst durch den Umstand, dass, seit Wislicenus die Le-Bel-Van't Hoff'sche Hypothese so erheblich erweitert und dadurch der experimentellen Verwerthung erschlossen hat, es besonders interessant schien, die der Weinsäure analog constituirten Dialkylbernsteinsäuren zu studiren. War es ja doch schon von vornherein wahrscheinlich, dass, wie wir von der Verbindung



mehr Isomere kennen, als ohne die Beziehung auf die räumlichen Verhältnisse erklärt werden können, auch die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren



ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen würden.

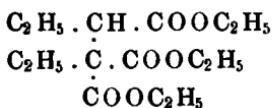
Durch das von Otto & Beckurts, Weidel & Brix, Leuckart und mir bis jetzt herbeigeschaffte Thatsachenmaterial war es ferner sehr nahe gelegt, wo die isomeren Dimethylbernsteinsäuren zu suchen seien. Für heute beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger Thatsachen und verschiebe eine ausführlichere Discussion der so interessanten neueren Versuche der HHrn. Otto und Rössing auf eine andere Gelegenheit. Nur das eine will ich hier schon hervorheben, was für die Beurtheilung der Genauigkeit der Beobachtungen von grossem Werthe ist, dass die genannten Forscher, theilweise ihre früheren Angaben corrigirend, nunmehr zu fast genau denselben Erfahrungen mit ihrem Material gekommen sind, welche ich, von dem Malonsäureester ausgehend, gemacht habe.

Auf meine Veranlassung hat im Leipziger Universitätslaboratorium Hr. Voit schon im vorigen Jahre die Verseifung des α - β -Dimethyl- α -äthenyltricarbonsäureesters im grösseren Maassstabe vorgenommen und über die Resultate in einer der ersten Sitzungen des Sommersemesters in der Leipziger chemischen Gesellschaft berichtet.

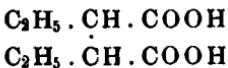
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

Er fand zunächst die von mir und Rach früher gemachten Angaben vollständig bestätigt, constatirte ferner, dass im Einklang mit Leuckart's Beobachtungen aus dem oben genannten Ester bei der Verseifung mit Salzsäure noch eine zweite Säure entsteht. Letztere war als identisch befunden mit der bei 120° schmelzenden, leicht löslichen Butandicarbonsäure, welche von Otto, Weidel & Brix und Leuckart beschrieben und von den drei ersten für Aethylmethylmalonsäure gehalten wurde. Identisch mit dieser Säure war ferner das Umwandlungsproduct der hochschmelzenden, schwer löslichen Dimethylbernsteinsäure. Dass keine Aethylmethylmalonsäure vorlag, wurde auf dieselbe Weise nachgewiesen, wie es neuerdings Otto und Rössing mit der von ihnen erhaltenen Substanz thaten. Voit gelang es aber weiter die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren wieder in Pyrocinchonsäure überzuführen und damit eine wesentliche Aufklärung ihrer Constitutionsverhältnisse anzubahnen. Ferner hat derselbe auch die Anhydridfrage näher studirt¹⁾ und wird in Kürze hierüber Bericht erstatten. Die übrigen manichfältigen Beobachtungen, welche bei dieser Untersuchung gemacht wurden, will ich für heute noch nicht erwähnen, da dieselben nach anderer Richtung hin, als der von Otto und Rössing eingeschlagenen, verfolgt wurden.

Durch eine dem von Zelinsky im Juni veröffentlichten Verfahren zur Darstellung von α -Brompropionsäureester sehr ähnliche, schon im December vorigen Jahres ausgebildete Methode war ich ferner in den Besitz einer grösseren Menge α -Brombuttersäureester gekommen und habe auf ähnlichem Wege wie früher, schrittweise aufbauend, nunmehr auch die symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Auch hier werden meine Beobachtungen vermutlich durch die des Hrn. Otto eine Bestätigung mit der Zeit erfahren, wenn auch für jetzt die meinigen etwas umfassender sind, was in der leichteren Beschaffung des Materials begründet ist. Aus der Verbindung:



sowie aus dem Diäthylacetylentetracarbonsäureester entstehen durch Verseifung in saurer Lösung zwei symmetrische Diäthylbernsteinsäuren:



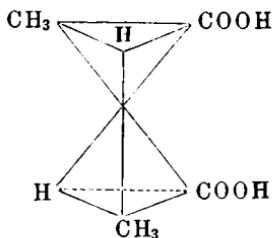
eine schwer lösliche mit dem Schmelzpunkt 189°, die andere leicht

¹⁾ Nach Vereinbarung mit Hrn. Anschütz (vergl. Ann. Chem. Pharm. 239, 137).

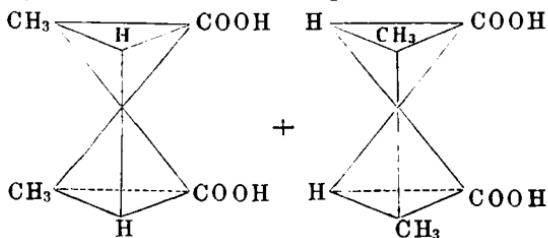
löslich, zwischen 127° bis 128° schmelzend. Die erstere kann in die letztere übergeführt werden. Auch hier stellt also die niedriger schmelzende Säure die in der Hitze beständige Modification dar. Ich will schon jetzt erwähnen, dass es für mich, soweit mein Beobachtungsmaterial reicht, keinem Zweifel mehr unterliegt, dass die beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren schon bekannt sind und zwar früher von Hell und Mühlhäuser¹⁾ unter dem Namen Isokorksäuren beschrieben wurden, was Hr. Otto²⁾ übersehen zu haben scheint.

Meine und des Hrn. Voit weitere Versuche bezwecken nun noch die Aufklärung der Constitution der beiden isomeren Paare durch das Studium ihres Verhaltens gegen solche Mittel, durch welche die optisch inaktiven Dialkylbernsteinsäuren in optisch active Modificationen zerlegt werden sollen. Es wird sich dann erst beweisen lassen, ob unsere Ansicht über die Structur der betreffenden Verbindungen, welche durch die seither gemachten Beobachtungen in Bezug auf das chemische Verhalten der Substanzen immer mehr gerechtfertigt wurde, in der That richtig ist, und welche wir unter Bezugnahme auf die Wislicenus'sche Schrift³⁾ ohne Commentar für verständlich halten:

I. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. 120° (leicht löslich).



II. Dimethylbernsteinsäure, Schmp. $187-188^{\circ}$ (schwer löslich).



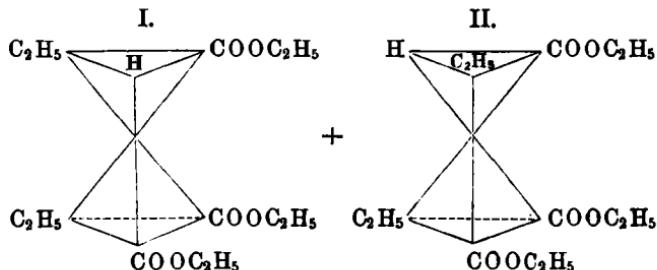
Erstere ist durch intramolekulare Compensation optisch inaktiv (vergl. inactive Weinsäure), letztere aus demselben Grunde wie die

¹⁾ Diese Berichte XIII, 475 und 479.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 282.

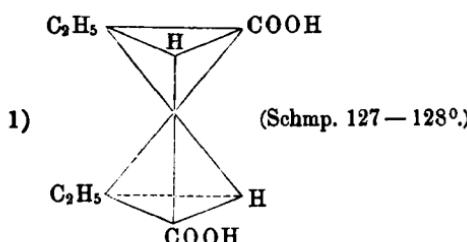
³⁾ Sitzungsberichte der Kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Leipzig 1887.

Traubensäure; sie muss also spaltbar sein. Für die Diäthylbernsteinsäuren ergeben sich ganz analoge Vorstellungen; aus dem Ester, welcher¹⁾ nur als Gemisch der beiden Verbindungen erhalten werden konnte,

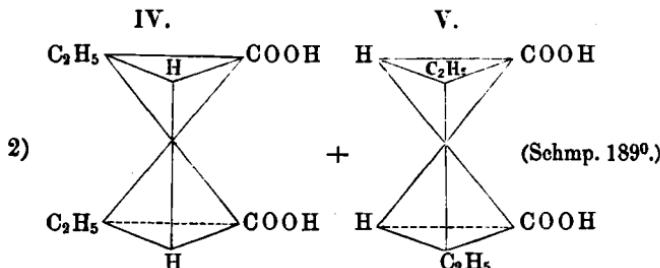


entstehen zwei Säuren:

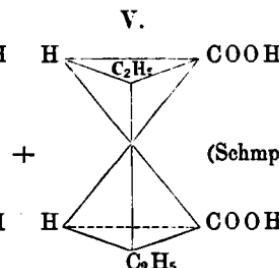
III.



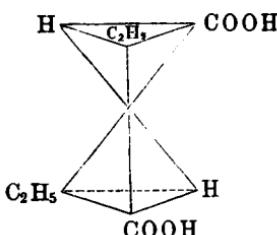
C2H5



V.



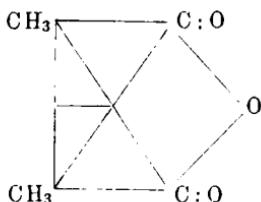
Letzteres Symbol entsteht aus dem aus Fig. II zunächst sich ergebenden Bilde



durch Drehung u. s. w.

¹⁾ Vergl. Beilstein, org. Chemie, zweite Auflage, I, 606.

Die Bildung von Pyrocinchonsäure, sowie von Xeronsäure,



aus den gesättigten Verbindungen, ferner den Uebergang der einen Dialkylbersteinsäure in die ihr isomere zu erklären, verspare ich bis zur ausführlichen Mittheilung des Beobachtungsmaterials.

Dann werde ich auch die persönlichen Bemerkungen der HHrn. Otto und Rössing beantworten und beschränke mich für heute darauf zu erwähnen, dass die S. 2740 meinen und Rach's Beobachtungen entgegengestellte Angabe Leuckart's ihre einfache Erklärung findet in dem von Hrn. Voit quantitativ und zeitlich verfolgten Uebergang der einen Säure in die andere.

Riga. 19. October 1887. Chem. Laborator. des Polytechnikums.
31.

614. E. Nölting: Untersuchungen über die Substitution in den Azokörpern.

(Eingegangen am 28. October.)

Während die Gesetze der Vertretung des Wasserstoffes durch andere Atome und Atomgruppen im Benzol, Naphtalin, und deren einfacheren Abkömmlingen ziemlich genau erforscht sind, weiss man bis jetzt über die Substitution in den Azokörpern verhältnissmässig wenig.

Ich habe im Bulletin der Société Industrielle von Mülhausen 1885, 448 eine Zusammenstellung der Thatsachen gegeben, die bis Anfang 1885 in dieser Richtung bekannt waren. Seither sind besonders von Hrn. Janowski weitere interessante Beobachtungen mitgetheilt worden.

Im Folgenden theile ich eine Anzahl Thatsachen mit, die von mir und zweien meiner Schüler, den HHrn. Baumann und Stricker bezüglich der Substitution im amidirten und hydroxylirten Azobenzol und einigen seiner Abkömmlinge beobachtet worden sind.