

als die entsprechende Pyrazinbase, während nach unseren Versuchen bei den Tetramethylderivaten die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen.

Ich möchte demgegenüber nur darauf hinweisen, dass die in Rede stehenden Verbindungen geometrisch-isomer sind und bis jetzt unmöglich ein Feld für rechnerische Thätigkeit abgeben können.

Solange Stoehr die Schmelzpunkte und Siedepunkte berechnet und lediglich die dabei gewonnenen Resultate unseren Beobachtungen gegenüberstellt, liegt für mich und Hrn. Dr. Scholl keine Veranlassung zu einer Controle derselben vor; die Zukunft wird lehren, auf welcher Seite der Irrthum sich befindet.

Schliesslich noch ein Wort über die Constitution des Pyrazins.

In meiner ersten, vor mehreren Jahren erschienenen Abhandlung¹⁾ über das Tetramethylpyrazin habe ich Versuche beschrieben, welche die Existenz einer directen Bindung zwischen den Stickstoffatomen wahrscheinlich machen und erwähnt, die von Oeconomides und Wleugel in Betracht gezogenen Formeln seien mit den gefundenen Thatsachen nur schwer in Einklang zu bringen.

Wenn Stoehr²⁾ diese Bemerkung, zu der ich damals vollkommen berechtigt war, heute zur Discussion hervorholte, so ist dies nur ein Beweis, dass er meine Abhandlung nicht sorgfältig genug gelesen hat und die einschlägige Literatur nicht kennt.

In meiner letzten Notiz³⁾ habe ich die Frage nach den Bindungsverhältnissen im Kern nur kurz berührt und nicht zu lösen versucht. Auch ich halte diese Frage noch für offen, behalte mir aber bis zur Entscheidung das Recht vor, in meinen Abhandlungen diejenige Formel zu benutzen, welche meiner Meinung nach die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Jena, Juli 1893.

367. Edv. Hjelt: Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe.

(Eingeg. am 15. Juli; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einbasischen und zweibasischen γ -Oxysäuren⁴⁾ habe ich Versuche angestellt, um zu erfahren, in welcher Weise der Eintritt von Kohlenwasserstoffresten in die Atomverkettung: $>\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ die Neigung zur Anhydridbildung beeinflusst.

¹⁾ Diese Berichte 20, 431. ²⁾ l. c. 22. ³⁾ Diese Berichte 26, 722.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 1236 und 25, 3173.

flusst. Dass die alkylsubstituirten Bernsteinsäuren leichter als diese Wasser abspalten, ist öfters, so von mir¹⁾, Auvvers und V. Meyer²⁾, sowie Bischoff³⁾ auf Grund qualitativer Versuche ausgesprochen worden. Eine quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse schien aber wünschenswerth.

Eine solche konnte derart vorgenommen werden, dass die verschiedenen Säuren unter ganz gleichen Umständen bei gleichen Temperaturen erhitzt wurden und die gebildete Menge Anhydrid resp. unveränderter Säure (direct oder indirect) bestimmt wurde. Die relativen Mengen dieser sind als ein Ausdruck der grösseren oder geringeren Neigung der betreffenden Säuren zur Anhydridbildung anzusehen.

Zuerst habe ich die Versuche in folgender Weise gemacht. Die Säuren — in Portionen zu 1 g — wurden in kleinen Fractionirkolben mit ganz kurzem Ansatzrohr in einem besonders hierfür construirten bedeckten Oelbade auf 200° eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Kolbens mit Chloroform einigemal ausschüttelt und filtrirt und Kolben, sowie rückständige Säure, nach dem Trocknen im Luftbade, gewogen. Nach Versuchen von Anschütz⁴⁾ können nämlich zweibasische Säuren von ihren Anhydriden durch Chloroform leicht getrennt werden. Die Anhydride lösen sich, die Hydrate nicht. Die Abnahme an Gewicht entspricht somit der gebildeten Anhydridmenge.

Diese Abnahme betrug (als Mittel mehrerer Versuche) für Bernsteinsäure 6.7 pCt., Brenzweinsäure 42.9 pCt., Phtalsäure 96.5 pCt.

Als Versuche mit anderen alkylsubstituirten Bernsteinsäuren angestellt wurden, zeigte es sicht, dass diese sich in Chloroform etwas lösten. Sogar Brenzweinsäure erwies sich in diesem Agens nicht ganz unlöslich. Löslichkeitsbestimmungen ergaben, dass 100 Theile trocknes Chloroform bei Zimmertemperatur lösen: 0.35 Theile Brenzweinsäure, 1.06 Theile Aethylbernsteinsäure, 2.83 Theile *n*-Propylbernsteinsäure.

Diese Methode habe ich somit aufgeben müssen. Es zeigte sich indessen, dass man zu genügend genauen Resultaten kommt durch directes Wägen der Versuchskolben vor und nach dem Erhitzen. Aus der durch Wasserverlust bedingten Gewichtsabnahme wird die gebildete Anhydridmenge berechnet. Um Verdunsten des Anhydrids zu verhindern, musste aber eine niedrigere Temperatur angewandt werden. Eine solche von 160° hat sich bei den Säuren, die unterhalb dieses Wärmegrades schmelzen, als zweckmässig erwiesen. Wenn die Kolben eine Stunde im Oelbade erhitzt waren, wurden sie

¹⁾ Acta Soc. scient. Fenn. 16, 1886.

²⁾ Diese Berichte 23, 101.

³⁾ Diese Berichte 23, 620.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 226, 9.

herausgenommen, die Mündungen der kurzen Ansatzrohre mit Fliesspapier abgetrocknet, trockene Luft durchgesaugt und gewogen.

Es wurden als Mittel mehrerer Versuche, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht sind, folgende Zahlen erhalten.

Brenzweinsäure	14.1	pCt. anhydrisirter Säure,
Aethylbernsteinsäure	14.5	“ “ “
n-Propylbernsteinsäure	16.6	“ “ “
Isopropylbernsteinsäure	29.6	“ “ “
Dimethylbernsteinsäure	36.7	“ “ “

(unsymmetrische).

Diese sämmtlichen Säuren wurden bei 160° untersucht. Für die Phenylbernsteinsäure, die bei 167° schmilzt, wurde eine etwas höhere Temperatur angewandt, nämlich 170° . Sie wurde bei dieser Temperatur mit Brenzweinsäure verglichen:

Brenzweinsäure	im Mittel	18.95	pCt. anhydrisirte Säure.
Phenylbernsteinsäure	“	13.9	“ “ “

Werden die untersuchten Säuren mit Berücksichtigung der bei 200° gemachten Versuche nach zunehmender Neigung zur Anhydridbildung geordnet, so erhält man folgende Reihe: Bernsteinsäure, Phenyl-, Methyl- und Aethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Dimethylbernsteinsäure, Phtalsäure.

Vergleicht man diese Resultate mit den bei den γ -Oxysäuren erhaltenen, so zeigt sich eine gute Uebereinstimmung, obgleich die Radicale in Folge ihrer Lage im Molekül bei diesen überhaupt stärker wirken. Auch hier hat die unsubstituirte Säure die geringste Neigung zur Wasserabspaltung. Von den Radicalen wirkt Phenyl am schwächsten, dann Methyl. Auffallend ist auch hier der starke Einfluss des secundären Propyls im Vergleich mit dem des primären Propyls. Diese Erscheinung scheint allgemeiner Natur zu sein, denn sie ist auch von Hantzsch und Miolati¹⁾ bei ihren interessanten Untersuchungen über die Anhydrisierung der Oximidosäuren beobachtet worden. Am leichtesten wird Phtalsäure anhydrisirt, in vollständiger Uebereinstimmung mit der grossen Geschwindigkeit der Lactonbildung aus Oxymethylbenzoësäure.

Man muss annehmen, dass die Ursache der verschiedenen Leichtigkeit, womit die Wasserabspaltung bei den Säuren stattfindet, in der verschiedenen Entfernung im Raume der auf einander wirkenden Carboxyle liegt. Die ungleich grossen Entfernungen können eine Folge einer verschiedenen Configuration der Moleküle nach Richtung der fumaroïden oder der maleinoïden Anordnung der Atome sein oder durch Abweichungen von der regulären Tetraëder-Configuration bedingt

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 11, 737.

werden. Die erstgenannten Configurations-Verhältnisse sind wohl in erster Linie auf die Neigung zur Anhydrisirung bestimmend. In der in dieser Hinsicht trägesten Säure, der Bernsteinsäure, wäre die Anordnung eine vollständig (oder fast vollständig) fumaroïde, bei der Phtalsäure eine maleïnoïde (fixirt durch den Benzolkern). Bei den übrigen Säuren wären dann die Carboxyle in Stellungen zwischen diesen zwei Lagen.

In Folge der Rotation der Atome kann bei höherer Temperatur in einzelnen Molekülen die für die Anhydridbildung am meisten begünstigte bzw. unbedingt erforderliche Stellung momentan eintreten, wobei Wasserabspaltung und Ringschliessung unmittelbar stattfindet. Diese Lage muss desto öfter eintreten, je näher der maleïnoïden Stellung die Carboxyle sich befinden. Die Kohlenwasserstoffradicale bewirken somit eine Veränderung der fumaroïden Configuration in eine der maleïnoïden sich mehr nähern. Diese Wirkung könnte wohl theilweise auf einem chemischen Einfluss der Radicale beruhen, aber wahrscheinlich wirken sie doch rein mechanisch, indem sie die Carboxyle einander näher drängen (Bischoff's »dynamische Hypothese«). Zu bemerken ist besonders, dass die Verzweigung der Kohlenstoffkette durch Eintritt von Isopropyl und zwei Methylen die Neigung zur Anhydridbildung stark beeinflusst. Bischoff's Ansicht, dass diese Neigung von der Grösse (und Anzahl) der Alkyle abhängig wäre, ist jedenfalls nicht streng gültig.

Die Annahme Bethmann's¹⁾, dass das elektrische Leitvermögen der substituirten Säuren einen Ausdruck gäbe für ihre geometrische Configuration, besonders hinsichtlich der räumlichen Entfernung der Carboxyle, wird durch oben angeführte Versuche nicht bestätigt. Die Neigung zur Wasserabspaltung bei den untersuchten Säuren entspricht nicht den Relationen, welche die Säuren in Bezug auf Leitvermögen zeigen. Auch nach Walden's²⁾ Ansicht sind die Schlussfolgerungen Bethmann's in diesem Punkte im Widerspruch mit chemischen Analogien und Thatsachen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 5, 410.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 8, 477.