

Auf diese Weise wird die Malonsäure in wässriger Lösung durch die Einwirkung von Brom theils bromirt und liefert Dibrommalonsäure (wenn auch nur sehr wenig), theils wird sie in Kohlensäure und Essigsäure gespalten und giebt Bromsubstitutionsprodukte dieser letzteren, so Tribromessigsäure (in vorwaltender Menge), Dibromessigsäure und zuweilen auch Bromoform wahrscheinlich als Zeretzungsprodukt der Bromessigsäuren.

**211. Hermann Kaemmerer: Ueber einige Abkömmlinge der Citronsäure: Hydrocitronsäure — Amidocitrontriamid — Monäthylcitronsäure.**

(Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im 3. Hefte dieses Bandes der Berichte S. 155 findet sich eine Mittheilung von Claus, worin die Behauptung aufgestellt wird, die von mir als Hydrocitronsäure bezeichnete, durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Citronsäurelösung erhaltene Säure existire nicht, und der Körper, den ich für eine solche gehalten habe, sei nur ein saures Bleisalz der Citronsäure gewesen. Hr. Claus fügt noch hinzu, dass ich diese Substanz auf Grund nur einer Reaction (der mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) und ohne eine Analyse derselben als eine neue angesprochen habe. Durch die wenigen Versuche, die Hr. Claus anstellte, gewann er die Berechtigung zu einer so schweren Beschuldigung nicht, ja selbst viel umfassendere und erfolgreichere Arbeiten würden ihm nicht einen Ausspruch gestatten, über dessen Inhalt er absolut keine Kenntniss besitzen kann, und er hätte um so zurückhaltender in dieser Beziehung sein müssen, weil ich gerade die Eisenreaction in einer anderen wissenschaftlichen Zeitschrift (Zeitschr. für analyt. Chemie 8, S. 300) selbst als eine höchst unzuverlässige bezeichnet habe. Ich kann nur annehmen, dass Hr. Claus ohne Kenntniss gerade dieses Umstandes seine Behauptung veröffentlichte, und weise dieselbe auf das Entschiedenste zurück. Auch die übrigen Behauptungen des Hrn. Claus sind in eine so positive Form gekleidet, als ob sie erwiesen und nicht vielmehr blossе unberechtigte Vermuthungen wären. Ich sehe mich deshalb genöthigt, dieselben ebenso entschieden zurückzuweisen und die Behauptungen zu veröffentlichen, welche mich zur Annahme einer solchen Säure zu einer Zeit veranlassten, in der man die theoretische Unmöglichkeit derselben nicht *a priori* hatte voraussehen können, weil damals unsere Ansichten über die Constitution der Citronsäure noch nicht so geklärt waren wie heute.

Zunächst muss ich bemerken, dass ich die Einwirkung von Na-

trium auf Citronsäure in alkoholischer Lösung in mannigfachster Weise wiederholt ausgeführt habe, ohne jemals zu so positiven Ueberzeugungen darüber gelangen zu können, wie sie Hr. Claus ausspricht. Meine Versuche, die in anderer Weise durch Ueberschichten von trockner Citronsäure mit Aether und Eintragen von Natrium, später mit einem Gemenge von Alkohol und Aether und zuletzt mit reinem Alkohol ausgeführt wurden, ergaben mir stets eine völlig bleifreie Säure und kein saures Bleisalz, wie Hr. Claus willkürlicherweise annimmt. Die Entbleiung wurde durch Schwefelwasserstoff in der Wärme und selbstverständlich nicht mit zusammengeklümpertem, sondern fein zertheiltem Salze ausgeführt und wurden die Proben von mir erst dann als bleifrei angesehen, wenn dieselben nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium unverändert blieben. Zu den Elementaranalysen wurden nur Materialien verwendet, welche keine Asche hinterliessen, und durch dieselben folgende Zahlen erhalten (im Jahre 1866):

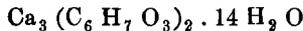
1. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknete Substanz:

Berechnet für $C_6 H_{10} O_7$ .		
C	36.59	36.94
H	5.37	5.15.

2. Lufttrockne Krystalle:

Berechnet für			
		$C_6 H_{10} O_7 \cdot H_2 O$ .	$C_6 H_8 O_7 \cdot H_2 O$ .
C	34.18	33.96	34.29
H	6.03	5.66	4.76.

Aus dieser Säure erhielt ich durch Neutralisiren mit Kalkwasser und Einengen ein Calciumsalz, das von dem damals bekannten und den durch meine Untersuchungen später bekannt gewordenen Calciumsalzen der Citronsäure (die ich eigens dieses Vergleiches halber dargestellt und studirt habe) ganz verschieden ist, ein sandiges, weisses Pulver darstellt, und dem nach mehrfachen Kalk- und Krystallwasserbestimmungen (15.43 pCt. Ca, 33.6 pCt.  $H_2 O$ ) die Formel



zukäme.

Durch trockne Destillation dieser Säure erhielt ich neben Aceton, Essigsäure und theerigen Produkten das Anhydrid einer Pyrosäure, welches beim Stehen über Schwefelsäure mit Wasser eine in langen Säulen krystallisirende, nach dem Pressen rein weiss aussehende Säure bildete. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei  $65^{\circ}$  gefunden und sublimirte bei dieser Temperatur bereits ein Theil der Säure in feinen Nadeln, Citraconsäure schmilzt erst bei  $80^{\circ}$ , Brenzweinsäure bei  $112.5^{\circ}$  (Kekulé). Beim Erhitzen mit Wasserdämpfen verflüchtete sich diese

Säure vollständig und sehr leicht. Diese Pyrosäure wurde der Elementaranalyse unterworfen und erhalten:

		Berechnet für	
		$C_5 H_8 O_4$ .	$C_5 H_6 O_4$ .
C	46.29	45.45	46.16
H	5.93	6.06	4.61.

Diese Zahlen stimmen nun nicht vollkommen mit den zu erwartenden, mit denen der Brenzweinsäure identischen Zahlen überein, noch weniger aber mit denen für Citraconsäure, und die Untersuchung einiger Salze erwies dieselben als homogen und als sowohl von denen der Brenzweinsäure, als denen der Citraconsäure verschieden. (Ich habe zum Vergleiche die entsprechenden Salze der Citraconsäure eigens dargestellt, analysirt und in Liebig's Annalen Bd. 148, S. 325 und Bd. 170, S. 191 beschrieben.)

Ich stelle hier vergleichsweise die Formeln der Salze der drei Säuren zusammen:

Neue Pyrosäure.	Pyroweinsäure.	Citraconsäure.
Calciumsalz:		
$Ca C_5 H_6 O_4 \cdot H_2 O$	$Ca C_5 H_6 O_4 \cdot 2 H_2 O$ (Wenig löslich in $H_2 O$ )	$Ca C_5 H_4 O_4 \cdot 5 H_2 O$ (Leicht löslich).
Bariumsalz:		
$Ba C_5 H_6 O_4 \cdot 2 H_2 O$	(Sehr leicht löslich)	$2 Ba C_5 H_4 O_4 \cdot 5 H_2 O$ (Unlöslich in $H_2 O$ ).
Bleisalz:		
$Pb C_5 H_6 O_4 \cdot 2 H_2 O$ (Unlöslich in $H_2 O$ , krystallinisch.)	(In $H_2 O$ löslich).	

Ich habe mich, gestützt auf die mitgetheilten Beobachtungen, trotzdem mir die Darstellung der zuerst als Hydrosäure betrachteten Säure öfters aus nicht zu ermittelnden Ursachen misslang, auch dann nicht für überzeugt gehalten, dass eine andere Säure aus Citronsäure unter den von mir beschriebenen Verhältnissen nicht entstehe, als ich schon längst wie Hr. Claus die Existenz einer Hydrocitronsäure aus theoretischen Gründen für höchst unwahrscheinlich hielt und mich die Mühe nicht verdriessen lassen, die Salze der Citronsäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, da möglicherweise ein Fall von Isomerie vorliegen konnte, den auch Rochleder bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure beobachtet zu haben glaubte.

Das eingehende Studium der Salze der Citronsäure sollte der Wiederaufnahme der Arbeit über die Einwirkung von Natrium auf Citronsäure vorhergehen, gewann aber selbst eine unerwartete Ausdehnung durch Entdeckung einer grossen Reihe neuer Combinationen, die leicht zur Annahme isomerischer Säuren hätten verleiten



wässriger Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohre auf 100 bis 120° unkrystallisirbare, sich an der Luft intensiv grün und blau färbende Produkte erhalten werden. Inzwischen hat Sarandinaki (diese Berichte V, 1100) ein durch Digeriren von „neutralem Aethyläther der Citronsäure“ mit alkoholischer Ammoniaklösung in geschlossenen Röhren bei 75 — 110° erhaltenes Produkt, von ihm Citramethan genannt, beschrieben. Diesem Körper kommt nach

Sarandinaki die Formel  $C_3 H_4 OH \begin{matrix} \diagup COOC_2 H_5 \\ \diagdown CONH_2 \\ \diagdown CONH_2 \end{matrix}$  zu, und er soll ein

amorphes, dunkelgrünes, hygroskopisches Pulver sein, das sich in Wasser und Alkohol leicht löst und dessen Lösungen ein grosses Färbevermögen besitzen.

Eine nähere Beschreibung und eine Analyse des von Demondesir dargestellten Citramides ist mir nicht bekannt geworden.

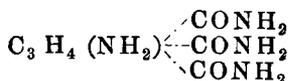
Bei Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf nach oben erwähnter Weise dargestellten Citronsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur in luftdicht verschlossenen Gefässen erhielt ich nach monatelangem Stehen einen in warzenförmig vereinigten Nadeln sich an die Gefässwände fest ansetzenden Körper, der stets oberflächlich grün gefärbt ist und dessen Mutterlaugen auf dem Dampfbade sehr bald eine starke Fluorescenz, dann eine intensiv grüne und intensiv blaue Farbe annehmen. Noch intensiver gefärbte Lösungen erhält man durch Erhitzen des Esters mit wässriger Ammoniaklösung auf 100 — 120°. Dieselben werden indess bald schon auf dem Dampfbade und nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur missfarbig. Krystallinische Produkte konnte ich bis jetzt derselben nicht abgewinnen.

Zu einer Analyse, die mein Assistent, Hr. Gramp, auszuführen die Güte hatte, wurden warzenförmige Krystallaggregate benützt, die nur oberflächlich sehr wenig grün gefärbt, innen aber ganz farblos waren. Hr. Gramp erhielt damit die nachstehenden Resultate:

1. 0.2894 Grm. Substanz gaben beim Glühen mit Natronkalk 0.07934 Grm.  $NH_3 = 29.17$  pCt. N.

2. 0.2347 Grm. Substanz gaben 0.1407 Grm.  $H_2 O = 6.65$  pCt. H und 0.3305 Grm.  $CO_2 = 38.40$  pCt. C.

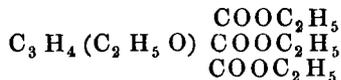
Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich, dass dieser Körper das Triamid der Amidocitronsäure von der Formel:



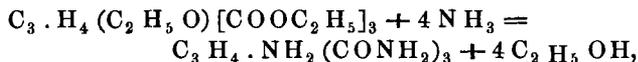
ist.

	Berechnet für $C_6 H_{12} N_4 O_3$ .		Gefunden.
$C_6$	72	38.30	38.40
$H_{12}$	12	6.38	6.65
$N_4$	56	29.79	29.17
$O_3$	48	25.53	—
		<hr/>	
		100.00.	

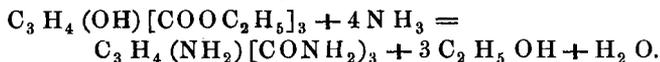
Die Erklärung der Entstehung dieses Körpers erfordert noch eine Reihe von Versuchen. Entweder war bereits in dem benützten Ester das vierte Hydroxylatom äthylisirt und dieser von der Formel:



und die Entstehung des Amidoamides erfolgte gemäss der Gleichung:



oder in dem Triäthylester der Citronsäure wurde auch das nichtäthylirte Hydroxyl amidirt im Sinne folgender Gleichung:



Beide wohl allein möglichen Entstehungsweisen sind gleich auffallend und erfordert ihre Annahme sehr sichere Beweise. Aconitinsaures Aethyl giebt, in gleicher Weise behandelt, keine Krystallisationen und keine gefärbten Lösungen. Durch eine alkoholische Lösung von Aethylamin konnte ich ebenso wenig aus Citronsäureester krystallisirbare oder gefärbte, wohl aber stark fluorescirende Produkte erhalten.

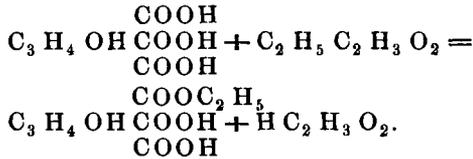
Die vorliegenden Analysen des Citronsäureesters, sowie die Charakteristik dieses Körpers durch die verschiedenen Forscher, denen wir Mittheilungen über denselben verdanken, sind keineswegs befriedigend und übereinstimmend. Ich habe daher das Studium auch dieses Körpers in der Absicht von Neuem aufgenommen, die Entstehungsweise des Amidocitrotriamides aufzuklären und behalte mir die weitere Untersuchung dieses sehr interessanten Citronsäureabkömmlings vor.

Schon jetzt können wir aus dessen Entstehung den Schluss ziehen, dass das sogenannte alkoholische Hydroxylatom in der Citronsäure sehr leicht zu Umsetzungen geneigt sein muss, und daher die Entstehung einer Säure von der Formel der Carballylsäure bei der Einwirkung von Natrium auf Citronsäure in der oben angedeuteten Weise nichts Befremdendes bietet.

Im Anschluss an diese Mittheilungen möchte ich noch bemerken, dass auch das Studium der Monäthylcitronsäure in meinem Laboratorium begonnen wurde. Schon im vorigen Jahre hatte Hr. Kreitmair auf meine Veranlassung die Einwirkung von Citronsäure auf essigsaures Aethyl zu studiren begonnen und dabei beobachtet, dass bei der Wärme des Dampfbades am Rückflusskühler Citronsäure auf den Essigsäureäthylester unter Entbindung von Essigsäure einwirkt, nach deren Entfernung als Hauptprodukte unveränderte Citronsäure und Monäthylcitronsäure neben anderen, in geringer Menge auf-

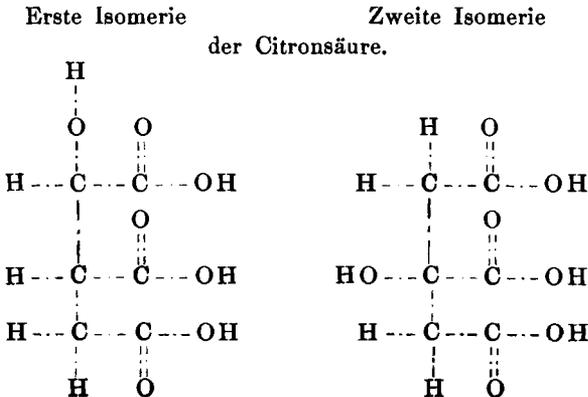
tretenden Körpern, wahrscheinlich Triäthylcitronester und Diäthylcitronensäure, sich finden.

Hr. Kreitmair neutralisirte die rückständigen Produkte nach Verjagung der Essigsäure in einem 100° warmen Luftströme mit Natriumcarbonat und versetzte die concentrirte, wässrige Lösung, nachdem etwa vorhandenes, citrönsaures Natrium auskrystallisirt war, mit Alkohol, wobei das Monäthylsalz krystallinisch ausgeschieden wurde. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation mit nachfolgendem Filtriren auf der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, Pressen zwischen Fliesspapier und Trocknen über Schwefelsäure wurde ein Salz erhalten, das bei der Analyse 17.41 pCt. Na gab (0.386 Grm. gaben 0.2075 Grm.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Dieses Salz ist ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesst deshalb an der Luft rasch. Die Entstehung der Säure lässt sich ausdrücken durch:



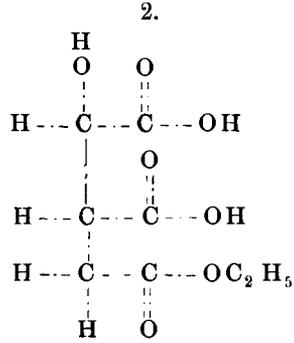
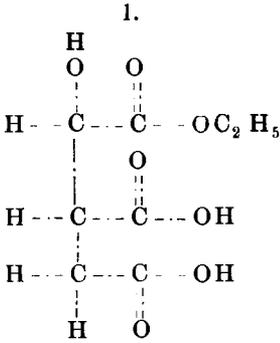
Hr. Kreitmair hatte beabsichtigt, Monäthylcitronensäuren von verschiedenen Entstehungsweisen darzustellen und zu vergleichen, um zu ermitteln, ob mehrere Isomerien dieser Säure existiren. Die Formel der Citronensäure lässt sowohl die Möglichkeit isomerer Citronensäuren, sowie isomerer Monäthylcitronensäuren zu, und insofern die Kenntniss dieser Säuren ein grosses Interesse für die Aufklärung der Constitution der Citronensäure bietet, kann ich es nur freudig begrüßen, wenn Hr. Claus die von ihm allerdings nicht auf dem einfachsten Wege erhaltene Monäthylcitronensäure ebenfalls einem eingehenden Studium unterzieht.

Durch die verschiedene Stellung des alkoholischen Hydroxylatoms sind zwei isomere Citronensäuren bedingt.

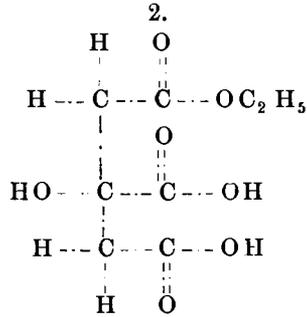
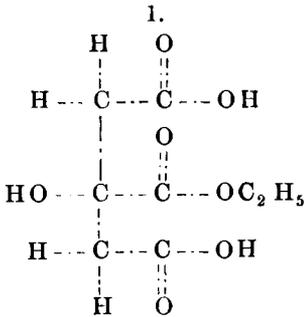


Man könnte die erste „primäre“, die zweite „sekundäre Citronensäure nach dem Character der in diesen Säuren enthaltenen Alkoholradikale nennen. Von jeder der beiden Isomerien können sich je zwei verschiedene Monäthylsäuren ableiten:

I.



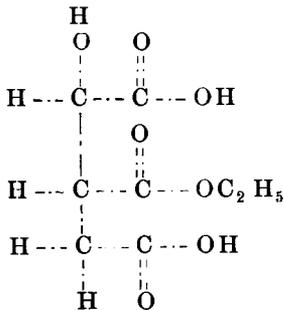
II.



Von der primären Säure wäre sogar noch eine dritte, von den beiden ersten verschiedene Aethylsäure denkbar:

I.

3.



Sollte auch in dem alkoholischen Hydroxylatom der H durch  $C_2H_5$  ersetzbar sein, so würde dadurch die Anzahl der möglichen Monäthylsäuren noch bedeutend vermehrt werden. Eine Anzahl der von mir dargestellten 4 metallischen Citrate macht dies, wie ich schon früher bemerkte, sehr wahrscheinlich.

Aus diesen Darlegungen geht die Mangelhaftigkeit unserer jetzigen Kenntnisse der Citronsäure und das Bedürfniss weiterer Untersuchungen dieser selbst und ihrer Abkömmlinge hervor.

## 212. Hermann Kaemmerer: Ueber die Einwirkung der Carbon-säuren auf Aethylacetester.

(Aus dem chem. Laboratorium der königl. Industrieschule in Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Es wurde bisher fast ausnahmslos angenommen, die Ester könnten keine doppelten Umlegungen eingehen, wie sie bei den Metallderivaten der Säuren so häufig eintreten. Einzelne entgegen stehende Beobachtungen konnten diese Ansicht der meisten Chemiker nicht erschüttern und so blieb bisher auch die Einwirkung freier Säuren auf Ester, die leichte Zersetzbarkeit versprochen, wie die Acetester, unversucht. Ich habe eine Versuchsreihe in dieser Richtung begonnen, hoffend, es werde sich dadurch unter Anderem auch eine neue praktikable Methode zur Darstellung von Estern und Estersäuren begründen lassen.

Ein Resultat dieser Versuche war bereits in der vorhergehenden Mittheilung berichtet, die Entstehung einer Monaethylcitronsäure durch Einwirkung von getrockneter Citronsäure auf Aethylacetester.

Oxalsäure wirkt im wasserfreien Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethylacetester ein. Hat man Oxalsäure mit dem Ester vermischt, so kann man schon nach kurzer Zeit durch Verdunstenlassen einer Probe auf der Hand den Geruch der Essigsäure wahrnehmen; nach längerer Zeit tritt bei dieser Probe, nachdem sich Acetester und Säure verflüchtigt haben, auch der charakteristische Geruch des Aethyloxalesters auf. Auf dem Dampfbade am Rückflusskühler vollzieht sich die Zersetzung bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Aethylacetester in etwa 24 Stunden, und nach der Destillation auf dem Dampfbade, Entfernung der Essigsäure durch einen starken  $100^0$  warmen Luftstrom erhält man ein Gemenge von Aethyloxalester und Aethyloxalsäure, die man in bekannter Weise trennen kann.

Benzoësäure scheint selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf  $180^0$  den Aethylacetester nicht zu zersetzen. Ob umgekehrt Essigsäure den Aethylbenzoëster zu zersetzen vermag, habe ich noch nicht festgestellt.