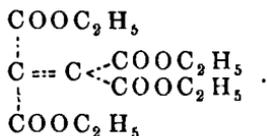


Nachdem durch die hier vorläufig in Kürze mitgetheilten Resultate der Beweis der Existenz eines Natriumchloromalonsäureesters erbracht war, suchte ich über das Verhalten dieser Verbindung beim Erwärmen für sich allein Aufklärung zu verschaffen und es gelang mir gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Guthzeit dadurch zu dem Ester einer vierbasischen Säure von der Formel $C_{14}H_{20}O_8$ zu kommen. Derselbe bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche, gut ausgebildete, monokline Prismen, die bei 57° schmelzen und bei 328° unter theilweiser Zersetzung destilliren. Ueber die Zersetzungsprodukte dieses Esters, dem jedenfalls die Formel eines Dicarbondetracarbonsäureesters



zukommt, sollen demnächst weitere Mittheilungen erfolgen.

509. C. A. Bischoff: Synthese drei- und vierbasischer Säuren der Fettsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

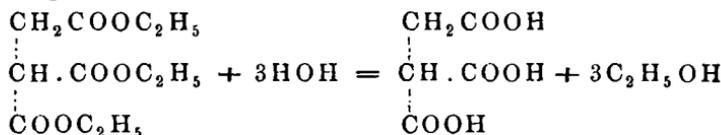
Zur Darstellung mehrbasischer Säuren hat zuerst M. Conrad ¹⁾ den Malonsäureester benutzt, als er Chlorkohlensäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters einwirken liess. Bei der Verseifung des hierdurch erhaltenen Formyltricarbonsäureesters, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, hatte sich kohlenstoffsaures und malonsäures Salz gebildet ²⁾. Es war also nicht gelungen, die dreibasische Säure zu isoliren. Anders verhielt sich der von C. Full im hiesigen Laboratorium dargestellte Aethenyltricarbonsäureester, ³⁾ $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, welcher durch Einführen des Restes $\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ des Monochloressigesters in den Malonsäureester gewonnen wurde. Mit wässriger Kalihydratlösung verseift sich der Körper, ohne dass kohlenstoffsaures Salz entsteht, und Full hat aus den Verseifungsprodukten eine bei 159° schmelzende Säure erhalten. Dass diese wirklich eine dreibasische war, hat sich nun, als die Versuche wieder aufgenommen wurden, bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XII, 752.

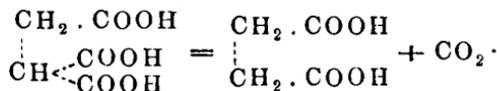
²⁾ Diese Berichte XII, 1236.

³⁾ Diese Berichte XII, 752.

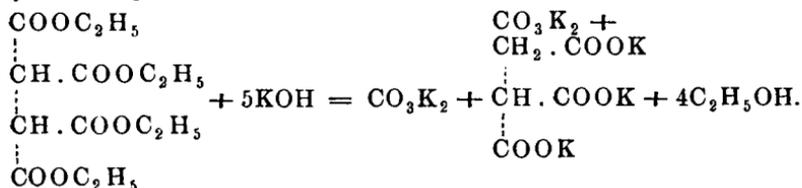
Die Aethenyltricarbonsäure, $C_5H_6O_6$, die nach der Gleichung:



entsteht, krystallisirt in farblosen Prismen, die in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind. Ihre Salze sind gut krystallisirt. Die wässrige Lösung der Säure zersetzt kohlensaure Salze und fällt essigsäures Blei. Erhitzt man die trockene Säure auf 158° , so schmilzt sie unter Kohlensäureabgabe zu einem farblosen Oel. Hat man das Erhitzen solange fortgesetzt, bis keine Kohlensäure mehr auftritt, so hinterbleibt ausschliesslich Bernsteinsäure, beziehungsweise deren Anhydrid; die Aethenyltricarbonsäure verhält sich also beim Erhitzen analog der Malonsäure. Den Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:



Identisch mit dem Kaliumsalz der genannten dreibasischen Säure ist das Verseifungsprodukt, welches aus dem von M. Conrad und mir ¹⁾ kürzlich beschriebenen Acetylentetracarbonsäureester erhalten wurde. Derselbe zerfällt bei Einwirkung wässriger Kalihydratlösung nach dem Schema:



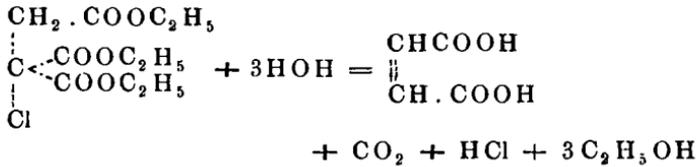
Ein analoger Zerfall findet beim Kochen mit wässriger Salzsäure statt, worüber wir demnächst ausführlich berichten werden. Ob die von Orłowsky ²⁾ aus Monobrombernsteinsäure und Cyankalium gewonnene dreibasische Säure mit der von mir beschriebenen identisch ist, lässt sich nach den unvollständigen Angaben, die mir über dieselbe zu Gebote stehen, nicht feststellen.

Beim Einleiten von Chlorgas in den Aethenyltricarbonsäureester entsteht unter Salzsäureentwicklung der Monochloräthenyltricarbonsäureester, $C_{11}H_{17}ClO_6$. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die der Hauptmenge nach unter theilweiser Zersetzung bei 290°

¹⁾ Diese Berichte XIII, 601.

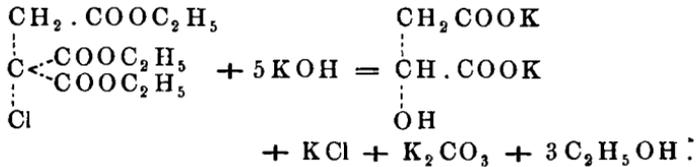
²⁾ Diese Berichte IX, 1604.

übergeht. Kocht man den Ester am Rückflusskühler mit wässriger Salzsäure, so entweicht Kohlensäure und es tritt Verseifung ein, als deren ausschliessliches Produkt in nahezu quantitativer Ausbente Fumarsäure erhalten wurde. Der Process kann durch die Gleichung



ausgedrückt werden. Das Verhalten der so gewonnenen Fumarsäure und das ihrer Salze steht im vollständigen Einklang mit den über die auf andern Wegen dargestellte Säure gemachten Angaben.

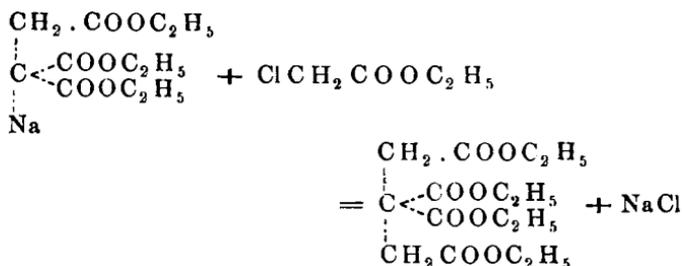
Beim Verseifen des gechlorten Aethenyltricarbonsäureester mit Kalilauge entsteht neben kohlensaurem Salz äpfelsaures Kalium, nach der Gleichung:



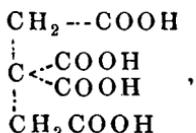
Das Kaliumsalz wurde in wässriger Lösung mit Bleiacetat gefällt, das sehr schwer lösliche Bleisalz mit heissem Wasser ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei ein Syrup gewonnen, der nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Es war also Aepfelsäure entstanden, die nach ihren Salzen und Verhalten beim Erhitzen am meisten mit den von Loydl¹⁾ gemachten Angaben über die von ihm aus Fumarsäure erhaltene, optisch inaktive Aepfelsäure übereinstimmt.

Die Fähigkeit des Aethenyltricarbonsäureesters, das an dem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom gegen Natrium und dieses wieder gegen halogensubstituirte Reste auszutauschen, geht daraus hervor, dass bei successiver Einwirkung von Natriumäthylat und Monochloressigester eine Verbindung entsteht, die nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ hat und als Isallyl-tetracarbonsäureester zu bezeichnen ist, da ihre Bildung offenbar nach der Gleichung

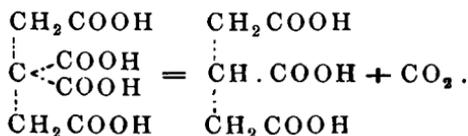
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 80.



stattfindet. Dieser Ester ist ein farbloses Oel, das bei 25 mm Druck zwischen 199—201° ohne jegliche Zersetzung, bei 725 mm zwischen 293—296° unter Zurücklassung geringer Zersetzungsprodukte übergeht. Das spezifische Gewicht bei 15° ist 1.102 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Bringt man den Ester mit einer Kalihydralösung zusammen, so verseift er sich nach kurzem Erhitzen vollständig. Beim Neutralisiren des überschüssig zugesetzten Kalihydrats mit Salzsäure war keine Kohlensäure zu bemerken; es war also zu hoffen die vierbasische Säure zu gewinnen. Dies war denn auch der Fall. Das Kaliumsalz wurde mit Chlorbaryum gefällt, das schwerlösliche Baryumsalz ausgewaschen, mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgezogen. Die so gewonnene Säure hat die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$ und ist nach ihrer Constitution Isallylentetra carbonsäure,

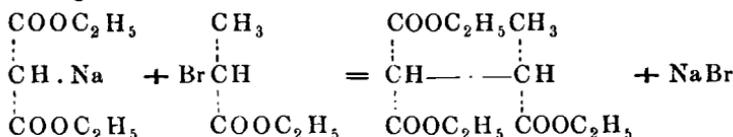


zu nennen. Sie ist in Wasser, Aether, Alkohol löslich, krystallisirt in langgestreckten Prismen, giebt in wässriger Lösung mit Bleiacetat eine krystallinische Fällung und bildet gut krystallisirte Salze. Dass es in der That eine vierbasische Säure ist, geht daraus hervor, dass sie durch längeres Erhitzen auf 151°, wobei sich Kohlensäure abspaltet, quantitativ in Tricarballylsäure übergeht, die durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten mit der von Claus Michle u. A. beschriebenen, gleichnamigen Säure übereinstimmt. Die Zersetzung findet ihren Ausdruck in dem Schema:



In analoger Weise, wie aus Malonsäureester und Monochloressigester Aethenyltricarbonsäureester entstand, wurde durch Einwirkung von α -Brompropionsäureester ein Körper gewonnen, der die Zusammen-

setzung $C_{12}H_{20}O_6$ hat und nach seiner Entstehung im Sinne der Gleichung:



als Propenyltricarbonsäureester zu bezeichnen ist. Derselbe stellt ein farbloses Oel dar vom specifischen Gewicht 1.092 bei 16° gegen Wasser von 15°. Unter einem Druck von 25 mm destillirt der Körper unzersetzt zwischen 178 und 180°, unter Atmosphärendruck der Hauptmenge nach bei 270°, wobei nur wenig Rückstand im Destillationsgefäß bleibt. Da sich der Propenyltricarbonsäureester in vielen Fällen dem Aethenyltricarbonsäureester analog verhalten dürfte, hoffe ich durch Studium des gechlorten Derivates zu Verbindungen zu kommen, die wegen ihres Zusammenhangs mit der Citramalsäure und deren Abkömmlingen über diese möglicherweise Aufklärung geben können.

510. C. Böttiger: Ueber eine Synthese des Chinolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man gewinnt Chinolin, wenn man ein inniges Gemisch von salzsaurer Aniluvitoninsäure und Natronkalk der trocknen Destillation unterwirft. Es destilliren Wasser und die Base über, letztere in Form röthlich gefärbter Oeltropfen. Einmalige Destillation der Base mit Wasserdampf genügt zu ihrer Reinigung.

Die Analyse des in langen, röthlichgelben Nadeln krystallisirenden Platindoppelsalzes, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, ergab folgendes Resultat: 0.1611 g bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0.0472 g Pt = 29.29 pCt. Pt (berechnet 29.5 pCt.).

Die Ausbeute an Chinolin¹⁾ ist eine reichliche. Ein Gramm salzsaurer Aniluvitoninsäure lieferten einen Gramm des Platindoppelsalzes der Base.

Es möchte nach diesem Resultate scheinen, als ob die Aniluvitoninsäure in naher Beziehung zu den bekannten Chinolincarbonsäuren

¹⁾ Eine Verunreinigung des Chinolins durch Lepidin habe ich nicht bemerken können. Ein Gemisch von Brenztraubensäure, Anilin, Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert kein Chinolin.