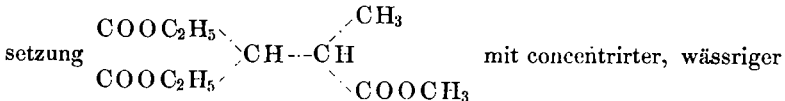


**215. C. A. Bischoff und A. Emmert: Ueber drei- und fünf-basische Säuren der Fettsäurereihe.**

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Ergänzung des von dem einen<sup>1)</sup> von uns über  $\beta$ -Methyl-äthyltricarbonsäure Mitgetheilten haben wir noch Folgendes nachzutragen:

Die Darstellung der Säure gelingt ebenfalls mit sehr befriedigender Ausbeute, wenn man den aus  $\beta$ -Chlorpropionsäuremethylester und Natriummalonsäureester erhaltenen Körper von der Zusammen-



Kalilösung verseift. Dieser Monomethyl-diäthylester der dreibasischen Säure siedet ohne wesentliche Zersetzung bei  $268^\circ$  und ähnelt in seinen sonstigen Eigenschaften dem früher beschriebenen Triäthylester ungemein. Das specifische Gewicht beträgt 1.079 bei  $17^\circ$  C. gegen Wasser von  $4^\circ$  C. Die Analyse ergab 7.1 pCt. Wasserstoff; 5.4 pCt. Kohlenstoff; verlangt sind 7.3 resp. 53.7 pCt.

Ueber die Einwirkung des Broms auf die Propenyltricarbonsäure ist früher schon berichtet worden. Es war gelungen, eine Monobrombrenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_4$  vom Schmelzpunkt  $203^\circ$  und eine Bromcrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_2$  vom Schmelzpunkt  $108^\circ$  zu isoliren.

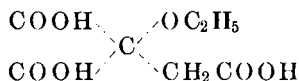
Neuerdings wurde nun noch eine Bibrombrenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_4$  erhalten, welche bei  $127\text{---}128^\circ$  schmolz. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab: 2.2 pCt. Wasserstoff, 20.9 pCt. Kohlenstoff, 54.9 pCt. Brom, während die angegebene Formel verlangt: 2.1 pCt. Wasserstoff, 20.7 pCt. Kohlenstoff und 55.2 pCt. Brom.

Diese Säure, welche mit keiner der seither bekannten Bibrombrenzweinsäuren identisch zu sein scheint, ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Bleiacetat sofort einen weissen Niederschlag. Mit Silbernitrat und Salpetersäure erwärmt, scheidet sie das Brom als Bromsilber ab. Nach dem Schmelzen erstarrt die Säure sofort, wenn sie nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Schon bei  $130^\circ$  treten im Capillarröhrchen Gasbläschen auf und bei  $150^\circ$  ist alles verschwunden. Im Verbrennungsrohr trat neben öligen Massen, die aus dem Schiffchen destillirten, auch ein weisses, krystallinisches

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und M. Guthzeit: diese Berichte XIV, 614.

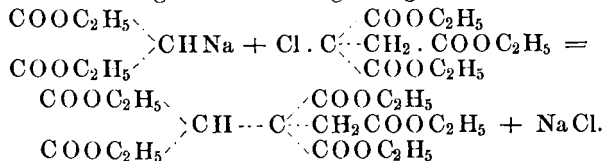
Sublimat auf. Die Zersetzungsprodukte der Säure, die beim Destilliren und beim Behandeln mit basischen Hydraten entstehen, konnten bisher nicht isolirt werden. Auch der mehrfach angestellte Versuch, sie in die oben erwähnte sehr leicht zu isolirende Monobromcrotonsäure überzuführen, ist nicht gelungen.

Ueber die Verseifungsprodukte des Monochloräthylcarbon-säureesters wurde früher <sup>1)</sup> berichtet. Beim Kochen des Esters mit Salzsäure war Fumarsäure, beim Behandeln mit wässriger Kalilösung in der Wärme äpfelsaures Salz erhalten worden. Neuerdings ist es gelungen, durch Stehenlassen des Esters mit einer 20procentigen alkoholischen Kalilösung in der Kälte Salze der Aethoxyäthyltricarbonsäure zu bekommen, von denen namentlich das schwer lösliche Baryumsalz bei der Analyse befriedigende Zahlen ergab. Dieser Austausch des Chloratoms gegen die Gruppe  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ :



findet bekanntlich <sup>2)</sup> beim Chlormalonsäureester nicht statt; wir benutzten nun die leichte Beweglichkeit des Chloratoms zur Darstellung von Derivaten einer fünfbasischen Säure der Fettreihe, die wir Propargylpentacarbonsäure nennen wollen, da ihr die Formel  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{COOH})_5$  zuzuerkennen wäre.

Der Pentaäthylester dieser Säure entsteht leicht, wenn man auf einander ein Gemisch von 2.3 g Natrium, 50 g absolutem Alkohol, 27 g Chloräthyltricarbonsäureester in der Kälte einwirken lässt. Sofort scheidet sich Kochsalz aus, die Masse erwärmt sich bedeutend und nach 24 Stunden zeigt die neutrale Reaktion des Gemisches die Vollendung der Umsetzung an. Letztere war, wie sich später herausstellte, im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



Der neue Ester wurde durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit und, da er nicht krystallisirte, der Destillation unterworfen. Die Temperatur stieg rasch von 200° auf 300°; von da bis 330° destillirte unter bedeutender Kohlensäureentwicklung ein farbloses Oel, welches nach dem Erkalten zwar sehr schwer beweglich wurde, aber

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2163.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 605.

bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Analysen ergaben den Kohlenstoffgehalt in der Fraktion 320—325<sup>o</sup> (bei dieser Temperatur war das Thermometer langsamer gestiegen) um 1<sup>o</sup> zu gering. Durch Destilliren unter vermindertem Druck wurde der Ester dagegen rein erhalten: gefunden 6.8 pCt. Wasserstoff, 53.2 pCt. Kohlenstoff; verlangt 7.0 pCt. Wasserstoff, 53.5 pCt. Kohlenstoff.

Dieser Propargylpentacarbonsäureester ging bei 188 mm zwischen 275<sup>o</sup> und 280<sup>o</sup> über. Im Destillationsgefäß fand Bräunung und Abscheidung von wenig Schmiere statt. Die Untersuchung der Verseifungsprodukte des Esters ist im Gange.

Durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat und 2 Molekülen Monochloressigester auf Malonsäureester hatte der eine von uns früher <sup>1)</sup> eine vierbasische Säure erhalten. Es wurde nun versucht eine analoge Reaktion beim Monochlormalonsäureester herbeizuführen und so durch Kombination von 3 Molekülen Malonsäureester zu einer sechsbasischen Säure zu gelangen. Dieser Versuch war jedoch ohne Erfolg. Durch keines der anwendbaren Mittel war aus dem Reaktionsgemisch ein anderer Körper als der primär gebildete Acetylentetracarbonsäureester zu isoliren. Derselbe scheint die beiden Wasserstoffatome sehr fest gebunden zu haben und überhaupt gewissen Reagenzien gegenüber enorm beständig zu sein — so bei Einwirkung der Halogene Chlor und Brom, des Phosphorpentachlorids, des Natriumäthylats, worüber schon früher M. Conrad und der eine von uns Versuche angestellt haben, die demnächst in den Annalen veröffentlicht werden sollen.

Würzburg, Universitätslaboratorium.

---

**216. C. A. Bischoff: Uebersicht der aus Malonsäureester nach der Conrad'schen Methode erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe.**

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgende Zusammenstellung ist ohne weiteres verständlich; die Litteraturangaben beziehen sich nur auf diese Berichte; die ausführliche Beschreibung der angeführten Verbindung, ihrer Derivate und Zersetzungen erscheint demnächst in den Annalen. Einige Angaben, die noch nicht veröffentlicht waren, verdanke ich freundlicher, persönlicher Mittheilung meines Freundes Conrad.

---

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte XIII, 2164.