

bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Analysen ergaben den Kohlenstoffgehalt in der Fraktion 320—325^o (bei dieser Temperatur war das Thermometer langsamer gestiegen) um 1^o 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^o und 280^o 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 ¹⁾ 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.

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte XIII, 2164.

| No. | Name und Formel der Säure | Fp. der Säure | Neutrales Äthylester Sp. u. Fp. | Zersetzt sich in 1 Molekül CO ₂ und | Sp. oder Fp. | Beschrieben in diesen Berichten von |
|-----|---|---------------|---------------------------------|--|--------------|---|
| 1. | Malonsäure $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 132° | 196° | Essigsäure | 118° | — |
| 2. | Methenyltricarbonsäure (Formyltricarbonsäure) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | — | 257°, bei 90 mm 144° | Malonsäure | Fp. 132° | M. Conrad, XII, 752, 1236. |
| 3. | Äthenyltricarbonsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 159° | 278°, bei 90 mm 172° | Bernsteinsäure | Fp. 180° | C. Fall, XII, 752; C. A. Bischoff, XIII, 2163. |
| 4. | β-Methyläthyltricarbonsäure (Propenyltricarbonsäure) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 146° | 270°, bei 90 mm 178° | Brenzweinsäure | Fp. 112° | C. A. Bischoff, XIII, 2165; C. A. Bischoff und M. Guthzeit, XIV, 614. |
| 5. | α-Propyläthyltricarbonsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ | 148° | 280° | Propylbernsteinsäure | Fp. 91° | G. Waltz, XV, 608. |

| | | | | | | | | |
|-----|---|--|---|--------------------------------------|------------------------------|----------|--|---|
| 6. | α -Isopropyläthyl- tricarbonsäure | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | — | — | Isopropylbern- steinsäure | Fp. 114° | G. Waltz, XV, 609. | |
| 7. | Acetylentetra- carsäure | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | — | 305° Fp. 75° | Aethylntricarbon- säure | Fp. 159° | M. Conrad und C. A. Bischoff, XIII, 601; M. Conrad, XIV, 618. | |
| 8. | Dicarbon-tetra- carsäure | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | Syrup der sich bei 60° zer- setzt. | 328° bei 90 mm 210° Fp. 57° | — | — | M. Conrad und M. Guthzeit, XIII, 2161; XIV, 619. | |
| 9. | Isallylentetra- carsäure | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | 151° | 295° bei 90 mm 200° | Tricarballysäure | Fp. 158° | C. A. Bischoff, XIII, 2163. | |
| 10. | Propargylpenta- carsäure | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{COOH} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | — | 323° bei 190 mm 275°-280° | — | — | — | C. A. Bischoff und A. Emmert, XV 1). |

1) Siehe vorige Abhandlung.