

ist aller Bedeutung bar. Um die Differenz zwischen meinen Zahlen und den ihrigen für die Dampfdichte auf diese Weise zu erklären, muss man zulassen, dass ich bei der Chlorbestimmung einen Fehler von etwa 8 pCt. gemacht habe, einen solchen Fehler dürfen mit viel weniger Recht genannte Herren mir zuschreiben, als ich, wenn ich bei ihrer Chlorbestimmung einen Fehler von 0.3 pCt. angenommen habe, um dadurch die Abweichung ihrer Zahlen von der theoretischen Dampfdichte durch Beimischung von Chlorsulfonsäure zu erklären.

St. Petersburg, den 8. October 1883.

476. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Dicarbonditetracarbonsäureester.

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

(Eingegangen am 25. October.)

Zur Ergänzung unserer früheren Mittheilungen¹⁾ über den Dicarbonditetracarbonsäureester haben wir noch folgende nachträglich angestellte Versuche zu beschreiben.

1. Die Darstellung des Esters gelingt am sichersten, wenn man in einem Kolben am Rückflusskühler 19.4 g Chlormalonsäureester mit etwa 250 ccm wasser- und alkoholfreien Aethers vermischt und hierauf die berechnete Quantität von ganz fein geschnittenem Natrium etwa 20 Stunden lang einwirken lässt. Nachdem man alsdann den Aether abdestillirt und etwa noch vorhandenes Metall herausgenommen hat, versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser.

Dadurch wird der Dicarbonditetracarbonsäureester sofort krystallinisch ausgeschieden und kann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten werden. Die hierbei erzielte Ausbeute betrug stets zwischen 7—8 g, das ist etwa 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

2. Zersetzung des Esters durch Erhitzen mit Salzsäure. Während der Dicarbonditetracarbonsäureester sich mit Alkalien ausserordentlich leicht verseifen lässt, wird er selbst beim längeren Kochen von Salzsäure nicht angegriffen. Erst als wir in einer zugeschmolzenen Röhre 3 g Ester mit 15 ccm Weingeist und 10 ccm rauchender Salzsäure anfangs bei 150° und später auf 190° so lange erhitzen, bis beim Oeffnen des Rohrs keine Entwicklung von Kohlensäure und

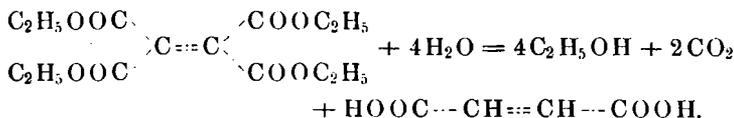
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 76.

Chloräthyl mehr zu bemerken war, konnten wir eine vollständige Zersetzung herbeiführen.

Der Röhreninhalt wurde durch Erhitzen vom Alkohol befreit und die dabei zurückbleibende noch unreine krystallinische Masse mit heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich beim weiteren Einengen weisse warzenförmig gruppirte Prismen aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich waren und beim Erhitzen sublimirten ohne vorher zu schmelzen. Die so erhaltene Substanz erwies sich bei der Analyse als Fumarsäure.

	Ber. für C ₄ H ₄ O ₄	Gefunden
C	41.38	41.24 pCt.
H	3.45	3.58 »

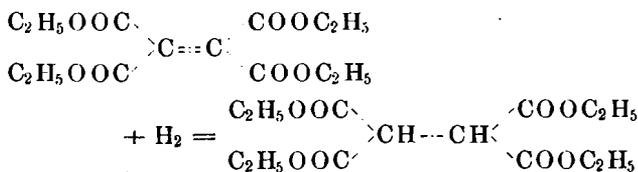
Der Dicarbonditetracarbonsäureester hat also beim Erhitzen mit Salzsäure eine durch folgende Gleichung ausdrückbare Zersetzung erlitten:



3. Verhalten des Dicarbonditetracarbonsäureesters gegen nascirenden Wasserstoff. Eine Lösung von 3 g Dicarbonditetracarbonsäureester in 6 ccm absoluten Alkohols wurde mit 6 ccm concentrirter Salzsäure und einer hinlänglichen Menge Zinkstaub versetzt. Nach mehrtägigem Stehen filtrirten wir von dem nicht gelösten Zink ab und schieden aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser eine feste Masse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist durch den bei 76° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse als Acetylentetracarbonsäureester erkannt wurde.

	Ber. für C ₁₄ H ₂₂ O ₈	Gefunden
C	52.83	52.83 pCt.
H	6.92	7.15 »

Die Entstehung dieses Körpers ist nach der Gleichung



leicht verständlich und bestätigt die Richtigkeit der dem Dicarbonditetracarbonsäureester zugeschriebenen Formel.