

isomere symmetrische Diäthylbernsteinsäuren erkannte Säuren ergeben haben, sollen nun zunächst durch das Studium der unsymmetrischen Diäthylbernsteinsäure und der Dimethyläthylbernsteinsäure fortgesetzt werden. Ferner erscheint es geboten, die reciprocen Verwandlungen der Säuren ineinander, deren zeitlichen Verlauf, sowie die Verhältnisse der dabei auftretenden Gleichgewichtszustände weiter zu verfolgen und zu diesem Zwecke die analogen Verwandlungen der Weinsäuregruppe womöglich quantitativ aufs Neue zu studiren. Hieraus würden sich Beziehungen ergeben zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten derjenigen chemischen Prozesse, bei welchen lediglich Aenderungen der räumlichen Lagerung erfolgen, und somit wesentliche Ergänzungen der durch die »Methylacetat« und die »Rohrzuckerinversionsmethode«¹⁾ gewonnenen Kenntnisse zu erhoffen sein.

Es erübrigt mir noch, meinem Assistenten, Hrn. A. Hausdörfer, auch an dieser Stelle zu danken für die grosse Sorgfalt, mit welcher derselbe die in den sechs vorstehenden Abhandlungen mitgetheilten Elementaranalysen ausgeführt hat.

Riga, $\frac{1}{13}$. Juni 1888.

387. C. A. Bischoff: Beiträge zur Synthese mehrbasischer Säuren der Fettreihe.

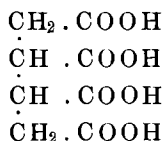
(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen²⁾ sehe ich mich veranlasst in Kürze Versuche zu beschreiben, welche angestellt wurden, um die Verhältnisse der hochbasischen Säuren aufzuklären. Da ähnliche Studien in neuerer Zeit auch von anderen Seiten in Angriff genommen wurden, möchte ich mir für die nächste Zeit zur Ausarbeitung der meinigen das zu skizzirende Gebiet reserviren. Die Arbeiten waren eine Zeit lang liegen geblieben, da bei der Verseifung des

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 808 und 810 ff.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XV, 1107; XVI, 1044; XVII, 2781. Ann. Chem. Pharm. 214, 38.

früher beschriebenen Butonhexacarbonsäureesters¹⁾ statt der damals erwarteten vierbasischen Butintetracarbonsäure,



ein Gemisch von zwei Säuren erhalten worden war, welche beide in der Hitze keine Kohlensäure abgaben und nach den sonst stets bestätigten Annahmen daher die Carboxylgruppen alle so gebunden erhalten mussten, wie es in der gegebenen Formel ausgedrückt ist. Das Verhältniss der beiden Säuren, von denen die eine, schwerer lösliche, bei ungefähr 230°, die andere bei ungefähr 185° C. schmolz, legt es nach den Auseinandersetzungen, welche die vorhergehenden Mittheilungen enthalten, ausserordentlich nahe, dass hier wiederum ein Fall der geometrischen Isomerie vorliege. Ich beabsichtige daher das Studium dieser Säuren, mit welchem Hr. Kruzinsky im vergangenen Semester beschäftigt war, fortsetzen zu lassen.

Weitere Versuche mit dem Aethenyltricarbonsäureester habe ich ebenfalls schon vor einiger Zeit veranlasst. Ein Theil derselben ist in der Dissertation des Hrn. Dr. C. Full (Würzburg 1886) veröffentlicht. Bei dieser Gelegenheit möchte ich die Bemerkung, welche in einer Arbeit des inzwischen verstorbenen Hrn. Polko²⁾ aus dem Volhard'schen Laboratorium in Halle gemacht ist, und die sich auf die Zusammensetzung des äthenyltricarbonsauren Silbers bezieht, zurückweisen. Da das butenyltricarbonsaure Silber bei höherer Temperatur hartnäckig noch eine halbe Molekel Wasser zurückhalten soll, so wird gefolgert, dass der, gegenüber dem wasserfreien neutralen Silbersalz, meist zu niedrig gefundene Silbergehalt des äthenyltricarbonsauren Silbers auf einen Wassergehalt von 2 Molekülen zurückzuführen sei, welche ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden könnten. Die von mir früher gegebene Erklärung, dass es sich um Gemische von tertiärem mit secundärem Salz handelt, muss ich umsomehr aufrecht erhalten, als es gelungen ist, durch genaues Ausfällen des äthenyltricarbonsauren Ammoniums mit Silbernitrat ein Salz zu erhalten, welches bei 100° getrocknet die von der Theorie geforderten Zahlen sehr nahe erreicht. Hr. Dr. Full fand nämlich:

0.1035 g gabon 0.009 g Wasser, 0.0462 g Kohlensäure und 0.0691 g Silber.

Ber. für $\text{Ag}_3 \text{C}_5 \text{H}_3 \cdot (\text{COO})_3$		Gefunden
C_5	12.42	12.17 pCt.
H_3	0.62	0.96 »
Ag_3	67.08	66.76 »

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2786.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 118.

Weiter hat der Genannte die Umsetzung des Natriumäthenyltricarbonsäureesters mit Jodmethyl studirt und dabei die von mir selbst bestätigte merkwürdige Erfahrung gemacht, dass sowohl in Aethyl- wie Methylalkohollösung ein Ester entsteht, welcher genau die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zeigte:

I. 0.2080 g (Siedepunkt 277—279° bei 760 mm) gaben 0.1415 g Wasser und 0.4167 g Kohlensäure.

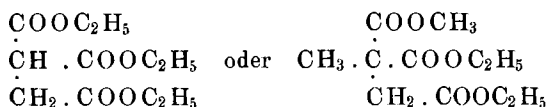
II. 0.2235 g gaben 0.1507 g Wasser und 0.4422 g Kohlensäure.

III. 0.2075 g (Siedepunkt 209° bei 106 mm) gaben 0.1409 g Wasser und 0.4035 g Kohlensäure.

IV. 0.2035 g gaben 0.1340 g Wasser und 0.3955 g Kohlensäure.

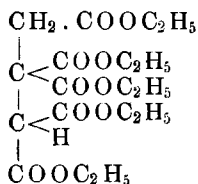
	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{12}H_{20}O_6$	$C_{11}H_{18}O_6$	I.	II.	III.	IV.
C	55.38	53.66	53.85	53.96	53.03	53.02 pCt.
H	7.69	7.32	7.56	7.49	7.54	7.32

Die Verseifung des Esters muss ergeben, ob derselbe die Formel



besitzt. Dass das Natriumatom im Äthenyltricarbonsäureester zu ähnlichen Umsetzungen befähigt ist, wie im Malonsäureester, habe ich früher durch die Einwirkung des Jods bewiesen. Auch der Rest $\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ lässt sich nach Versuchen des Hrn. Full dafür einführen und erzeugt denselben Propinylpentacarbonsäureester, welchen ich früher unter dem Namen Propargylpentacarbonsäureester gemeinschaftlich mit Hrn. Emmert¹⁾ beschrieben habe. Die Benennung der Ester der mehrbasischen Säuren werde ich fortan in der Weise vornehmen, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome durch die gebräuchlichen Silben Prop-, But- u. s. w. erfolgt, die Anzahl der Wasserstoffatome den Silben -inyl für 2n—3, -on für 2n—4, -onyl für 2n—5, -un für 2n—6, -unyl für 2n—7, -ain für 2n—8, -ainyl für 2n—9, -ein für 2n—10, -einyl für 2n—11, -oin für 2n—12 u. s. w. entspricht.

Von den Eigenschaften des Propinylpentacarbonsäureesters



¹⁾ Diese Berichte XV, 1109.

trage ich noch nach, dass seine Dichte bei $\frac{15^0}{15^0}$ 1.121 beträgt. Das Brechungsvermögen, mit dem Abbé'schen Refractometer bestimmt, ergab für $\frac{n-1}{d}$ 0.3883. Daraus berechnet sich $M \frac{n-1}{d}$ zu 156.87, während die Formel 157.4 verlangt, wenn man die Landolt'schen Zahlen (C = 5.0; H = 1.3; O = 2.8 resp. 3.4) einsetzt.

Die Verseifung des Esters wurde in der Kälte erreicht, durch Mischen einer Lösung von 10 g Kalihydrat in 80 g absolutem Alkohol mit 10 g Ester. Das nach 12 Stunden ausgeschiedene Kaliumsalz wurde mit Alkohol ausgewaschen, zur Reinigung in wenig Wasser gelöst, tropfenweise mit Essigsäure neutralisirt (um beigemengtes Kaliumcarbonat zu zersetzen) und mit Alkohol gefällt.

- I. 0.588 g vacuumtrocken gaben 0.486 g Kaliumsulfat.
 II. 0.588 g ebenso verloren bei 104—105° 0.0405 g Wasser.
 III. 0.5475 g bei 105° getrocknet gaben 0.486 g Kaliumsulfat.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_8H_3O_{10}K_5 + 4H_2O$		I.
K	37.07		37.05 pCt.
	Berechnet		Gefunden
	für $C_8H_3O_{10}K_5 + 4H_2O$		II.
2 H ₂ O	6.88		6.88 pCt.
	Berechnet		Gefunden
	für $C_8H_3O_{10}K_5 + 2H_2O$		III.
K	39.86		39.68 pCt.

Das Salz krystallisirt daher mit 4 Molekülen Wasser, von welchen zwei bei 105° entweichen.

Durch Fällen der Kaliumsalzlösung mit Chlorbaryum entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet wurde.

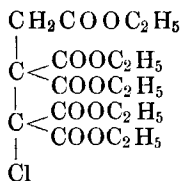
- I. 0.188 g vacuumtrocken verloren bei 105° 0.0105 g Wasser.
 II. 0.625 g » gaben 0.5745 g Baryumsulfat.
 III. 0.267 g » » 0.043 g Wasser, 0.0995 g Kohlensäure und 0.205 g Baryumsulfat.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{16}H_6O_{20}Ba_5 + 4H_2O$	I.	II.	III.
4 H ₂ O	5.64	5.58	—	— pCt.
C	15.05	—	—	14.84 »
H	1.10	—	—	1.79 »
Ba	53.73	—	54.04	53.39 »

In den Lösungen des Kaliumsalzes fällt Magnesiumsulfat nach einiger Zeit sechseckige Blättchen, Zinkacetat einen dichten, käsigen, weissen Niederschlag, Mangansulfat farblose, anscheinend monokline Säulen, Kupfersulfat einen hellen körnig-krystallinischen,

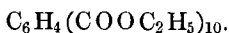
Nickelsulfat einen weissen amorphen, Kobaltnitrat einen rosenrothen flockigen, Mercuronitrat einen weissen käsigen, Quecksilberchlorid nach einiger Zeit einen häutigen Niederschlag. Beim Ansäuern des Kaliumsalzes mit Salzsäure war keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken. Darnach muss die fünfbasische Propinylpentacarbonsäure bei Zimmertemperatur beständig sein. Dieselbe krystallisirte aus Aether, welcher sie der wässrigen Lösung entzog, in kugeligen, warzenförmigen Concretionen mit strahlig-blättrigem Gefüge. Zwischen 149 und 151° schmolz die Säure unter lebhafter Kohlensäureabspaltung. Bei längerem Erhitzen sublimirten weisse glänzende Nadeln, welche bei 176—177° schmolzen und noch nicht näher untersucht sind.

Der beschriebene Propinylpentacarbonsäureester diente mir bei Versuchen, welche ich schon im Jahre 1883 im Würzburger Universitätslaboratorium gemeinschaftlich mit Hrn. A. Emmert anstellte, als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger complicirter zusammengesetzten Ester, über welche ich vorläufige Mittheilungen an anderer Stelle¹⁾ gemacht habe. Der Ester giebt beim Einleiten von trockenem Chlorgas bei 70° ein Wasserstoffatom ab und nimmt dafür Chlor auf, verhält sich also analog dem Aethenyltricarbonsäureester. Der gechlorte Ester, durch Erwärmen und Verweilen im Vacuum neben Natronkalk von der Salzsäure befreit, liess sich nicht mehr ohne Zersetzung destilliren.



	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{Cl}$	Gefunden
C	49.26	48.29 pCt.
H	6.16	6.33 »
Cl	8.09	8.94 »

Die Umsetzung dieses Chlorpropinylpentacarbonsäureesters mit dem Natriumpropinylpentacarbonsäureester wurde in der üblichen Weise bewerkstelligt. Es entstand so der Hexaindekacarbonsäureester als ein schwach gelblich gefärbtes dickes Oel, welches bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war.



- I. 0.252 g gaben 0.1556 g Wasser und 0.4886 g Kohlensäure.
 II. 0.2626 g gaben 0.1651 g Wasser und 0.5076 g Kohlensäure.

¹⁾ Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg 1885, 38.

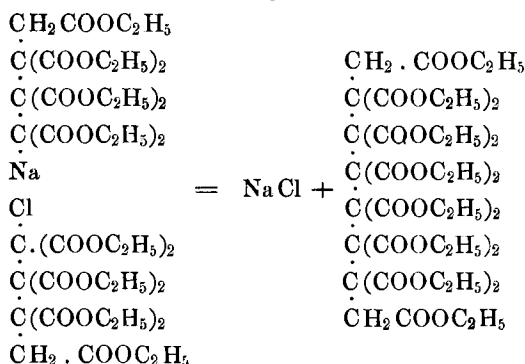
	Berechnet für $C_{36}H_{54}O_{20}$	Gefunden	
		I.	II.
C	53.59	52.87	52.71 pCt.
H	6.69	6.86	6.98 »

Durch Einwirkung von Monochlormalonsäureester auf Natriumpropinylpentacarbonsäureester bildete sich in normaler Weise der Butonylheptacarbonsäureester, welcher ebenfalls bei der Destillation im Vacuum eine Zersetzung erlitt. Die Hauptmenge ging zwischen 280 und 285° bei 130 mm über. Auch von diesem Ester wurde Chlor in normaler Weise aufgenommen. Es führte dies zu dem Chlorbutonylheptacarbonsäureester, welcher ein kaum gefärbtes dickes Oel mit dem spec. Gewichte 1.169 bei 15° gegen Wasser von gleicher Temperatur darstellte.

0.5717 g brauchten mit Natriumamalgam behandelt 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ Silberlösung nach Volhard.

Ber. für $C_{25}H_{37}ClO_{14}$	Gefunden
Cl 5.95	4.65 pCt.

Endlich wurde noch die in folgender Gleichung veranschaulichte Umsetzung in der üblichen Weise ausgeführt und durch die Bestimmung des entstandenen Chlornatriums und die Analyse des getrockneten Esters, des Oktoöntesserakaidekacarbonsäureesters als normal verlaufend erkannt. Der Ester stellt ein fast farbloses, sehr dickflüssiges Oel dar, welches nicht krystallisirte.



I. 0.3051 g gaben 0.1895 g Wasser und 0.5954 g Kohlensäure.

II. 0.2115 g gaben 0.1303 g Wasser und 0.4129 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{50}H_{74}O_{28}$	Gefunden	
		I.	II.
C	53.47	53.2	53.24 pCt.
H	6.59	6.9	6.84 »

Ich beabsichtige, die analogen Reactionen in Methylalkohollösung mit den Methylestern ausführen zu lassen, um so zu möglicherweise krystallisirenden Estern zu gelangen.

Von den Dialkylsubstitutionsproducten der mehrbasischen Ester interessirt mich in erster Linie der α -Diäthyläthenyltricarbonsäureester, $(C_2H_5)_2.C(COOC_2H_5).CH.(COOC_2H_5)_2$, welcher die noch nicht bekannte unsymmetrische Diäthylbernsteinsäure liefern muss und dessen Studium Hr. Ollino in meinem Laboratorium übernommen hat.

Riga, $\frac{1.}{13.}$ Juni 1888.

388. J. Plöchl: Ueber eine Reaction des Formaldehyds.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der Auffindung einer bequemen Darstellungsweise des Formaldehyds durch O. Loew ist dieser interessanteste aller Aldehyde vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen.

Gelegentlich der im vorigen Jahre aufgefundenen Synthese von Pyridinbasen durch Einwirkung von Aldehyden der aliphatischen Reihe auf wässrige Salmiaklösung machte ich schon damals die Beobachtung, dass Salmiaklösung mit Formaldehyd erwärmt nach einiger Zeit deutlich den Geruch nach Trimethylamin zu erkennen giebt.

Bei genauerer Verfolgung dieser Reaction konnte diese Wahrnehmung nicht nur bestätigt, sondern auch ein Bild von dem hierbei sich vollziehenden Reactionsmechanismus in den einzelnen Phasen gewonnen werden.

Versetzt man eine neutrale Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salmiak oder einem anderen Ammoniaksalz, so tritt sofort stark saure Reaction auf, welche sich sogar auf Tropaeolin bemerkbar macht. Ob hierbei sogleich Hexamethylentetramin oder eine andere Formoverbindung entsteht, müssen erst weitere Versuche ergeben. Erwärmt man diese Lösung auf dem Wasserbad, so findet alsbald eine regelmässige Kohlensäureentwicklung statt. Wird das Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd solange fortgesetzt, bis kein Gas mehr entweicht, so kann man die Reaction als beendet betrachten. Bei Anwendung von 10 gr schwefelsaurem Ammoniak und 150 g einer 16procentigen Formaldehydlösung war nach 50stündigem Erhitzen dieser Punkt erreicht.

Zur Ausführung dieser Operation eignet sich am besten eine Druckflasche, da beim Erhitzen in offenen Gefässen durch die entweichende Kohlensäure viel Formaldehyd mitgerissen wird. Selbst-