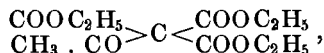


führen soll; aber auch in diesem Falle erwies sich der sorgfältig gereinigte Körper als ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers,



woraus sich die auffallenden Eigenschaften dieser Verbindung, auf welche schon Conrad und Guthzeit aufmerksam machten, zur Genüge erklären. — Auch der sogenannte Methenyltricarbonsäureäther, welchen Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> aus Malonsäureäther und Chlorkohlensäureäther erhielten, scheint nach den Resultaten einer Dampfdichtebestimmung nicht die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , sondern die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$  zu besitzen, also ein Methantetracarbonsäureäther  $\text{C}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_4$  zu sein, was auch mit seinem Verhalten besser übereinstimmt als die andere Formel. In diesem wie auch in den anderen Fällen liegen die Procentgehalte der beiden Formeln bezüglich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einander so nahe, dass bei blosser Berücksichtigung der analytischen Daten ein Irrthum leicht möglich war.

Wir sind damit beschäftigt, nach einem etwas abgeänderten Verfahren den wirklichen (bisher noch unbekanntem) Acetessigmonocarbonsäureäther darzustellen, um zu sehen, ob derselbe, wie Michael<sup>2)</sup> vor Kurzem angab, von dem Acetmalonsäureäther in der That verschieden ist.

**627. Nicolaus Zelinsky und Athanasius Bitschichin:**  
Zur Kenntniss der Reaction zwischen Cyankalium und  $\alpha$ -Brom-,  
resp. chloresubstituirten Fettsäureestern.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

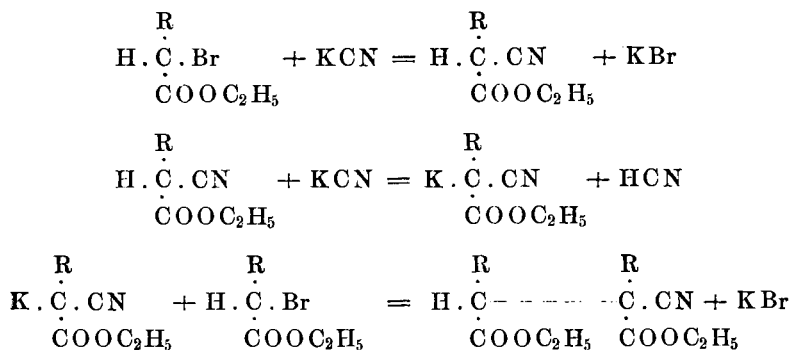
In der Abhandlung vom 2. November hat der Eine von uns gezeigt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf  $\alpha$ -Brompropionsäureester neben dem  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester sich in bedeutender Menge ein Condensationsproduct — nämlich symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester — bildet, der bei der Verseifung in die entsprechende symmetrische Dimethylbernsteinsäure übergeht. In der oben citirten Abhandlung wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 31.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 473.

die Bildung solcher Condensationsproducte wahrscheinlich eine allgemeine Reaction darstellt, daher gewährte es ein grosses Interesse, die Reactionsproducte des Cyankalium auf andere  $\alpha$ -bromsubstituirtten Fettsäureester ausführlich zu untersuchen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir näher das Verhalten von Cyankalium zu  $\alpha$ -Brom-, resp. Chloressigsäureester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester.

Alle diese Ester geben bei Behandlung mit Cyankalium in alkoholischer Lösung neben den  $\alpha$ -Cyanestern Condensationsproducte, die charakteristische schwere Flüssigkeiten darstellen, Nitrilgeruch besitzen, ohne merkliche Zersetzung bei gewöhnlichem Drucke sieden, und nach deren Verseifung mit Salzsäure Bernsteinsäure, resp. symmetrische Diäthylbersteinsäure erhalten werden. Die Bildung von Bernsteinsäure neben der Malonsäure bei der Einwirkung von Cyankalium auf Bromessigester hat zuerst Franchimont<sup>1)</sup> beobachtet. Was die symmetrische Diäthylbersteinsäure anbetrifft, so kommt sie bei der Verseifung des ihr entsprechenden symmetrischen Diäthylcyanbersteinsäureesters in zwei isomeren Modificationen vor; die eine schmilzt bei 191° C., die andere bei ca. 126—127° C. Die auf diese Weise erhaltenen symmetrischen Diäthylbersteinsäuren sind ohne Zweifel identisch mit den symmetrischen Diäthylbersteinsäuren Hjelt's und Bischoff's<sup>2)</sup>, die sie vermittelst Malonsäuresynthese erhalten haben. Aus diesen unseren Versuchen geht hervor, dass die Bildung solcher Condensationsproducte bei der Einwirkung von Cyankalium auf  $\alpha$ -brom- resp.  $\alpha$ -chlorsubstituirtte Fettsäureester eine ganz allgemeine Reaction ist und durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Das Condensationsproduct, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf  $\alpha$ -Brom- resp. Chloressigester, stellt eine schwere in

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 216.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2089.

Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die fast ohne Zersetzung bei 280 bis 290° siedet. Die Analyse ergab:

0.1730 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm und 21° C.

0.2151 g Substanz gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 756.5 mm und 17° C.

Versuch		Theorie für
I.	II.	
N	7.20	7.04 pCt.

Denselben Cyanbernsteinsäureäthyläther erhielt Haller<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Natriumcyanessigester mit Chloressigester.

Das Condensationsproduct, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf  $\alpha$ -Brombuttersäureester, stellt auch eine schwere Flüssigkeit dar, die ohne Zersetzung bei 280—286° siedet. Die Analyse ergab:

0.2026 g Substanz gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 755 mm und 23° C.

Versuch	Theorie für
N	5.48 pCt.

Derselbe Diäthylcyanbernsteinsäureester wurde durch Umsetzung von Natriumcyanbuttersäureester mit  $\alpha$ -Brombuttersäureester erhalten. Die Stickstoffbestimmung hat folgende Zahlen geliefert:

0.2870 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm und 23° C.

Versuch	Theorie
N	5.48 pCt.

Was den  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester betrifft, der zuerst von Prof. Markownikow<sup>2)</sup> erhalten wurde, so folgt aus unseren Beobachtungen, dass bei den Bedingungen<sup>3)</sup>, unter denen wir gearbeitet haben, dieser Ester in recht bedeutender Menge (ca. 50 pCt.) erhalten wird und alle Eigenschaften des  $\alpha$ -Cyanpropionsäureesters besitzt. Wie der  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester, so auch der  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester, die wir aus  $\alpha$ -bromsubstituirten Fettsäureestern erhalten haben, sind höchst wahrscheinlich identisch mit den von Henry und Haller<sup>4)</sup> aus Natriumcyanessigester und Jodmethyl, resp. Jodäthyl erhaltenen Methyl- und Aethyllessigestern. Gegenwärtig ist der Eine von uns mit dem Studium über das Verhalten von Cyankalium zu den höheren Gliedern

<sup>1)</sup> Compt. rend. 106, 1414.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 330.

<sup>3)</sup> Siehe die frühere Abhandlung.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 104, 1619, 1627.

der  $\alpha$ -bromsubstituirten Fettsäureester beschäftigt. Zu diesem Zwecke wurde  $\alpha$ -Bromcapronsäureester bereitet nach dem Verfahren, das der Eine von uns im Juni 1887 beschrieben hat. Die Ausbeute an reinem, zwischen 205—220° (Hauptmenge 210—215°) unter geringer Zersetzung siedendem  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester beträgt 90 pCt. der Theorie. Hell<sup>1)</sup> giebt für  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester den Siedepunkt 205—210° an. Auf diese Weise erweist sich die von dem Einem von uns zuerst angewandte Methode (Brom auf Bromanhydrid der betreffenden Säure in offenen Gefässen und bei niedriger Temperatur einwirken zu lassen) als sehr praktisch, und ohne Zweifel werden auch die höheren Fettsäuren unter diesen Bedingungen sehr leicht in  $\alpha$ -bromsubstituirte Fettsäureester übergehen. Wie einfach und bequem diese Methode ist, ist aus einer späteren Abhandlung des Prof. Volhard<sup>2)</sup> zu ersehen, der sich auch mit der Bromirung der Fettsäuren beschäftigte<sup>3)</sup>.

Eine ausführlichere Abhandlung über unsere Arbeit wird demnächst im Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. publicirt werden.

Odessa. Organisches Universitätslaboratorium.

### 628. P. Drawe: Ueber die Unterphosphorsäure und einige neue Salze derselben.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Th. Salzer im Jahre 1877 seine erste Abhandlung »Ueber die Unterphosphorsäure« veröffentlichte und derselben drei weitere über denselben Gegenstand folgen liess, lenkte er die Aufmerksamkeit der anorganischen Chemiker auf ein seit langem nicht mehr bebautes Feld der Forschung. Während man bis dahin annahm, dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstände, zeigte Salzer, dass sich bei diesem Prozesse noch eine Säure bildet, welche man bis dahin übersehen hatte. Er isolirte dieselbe in Form eines schwerlöslichen Natriumsalzes und nannte sie Unterphosphorsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $H_4P_2O_6$  ausgedrückt; beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2218.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 62.

<sup>3)</sup> Ueber die Bromirung der Bernsteinsäure und Korksäure siehe Hell, diese Berichte XIV, 891; XV, 142; XXI, 1726.