

die Berechnungen der Atomrefraction aus dem seitherigen Untersuchungsmaterial wohl den Werth der doppelten Bindung richtig ergeben haben, dass aber die anderen Werthe für C, H und O etwas zu hoch angenommen werden.

Nach Conrady ist der Zuwachs für CH_2 auf 4.6 anzuschlagen. Wir fanden bei den Benzylderivaten im Mittel 4.6, also eine sehr gute Uebereinstimmung. Als Mittelwerth für die alkylirten Ester berechnet sich dagegen aus unseren Versuchen die Zahl 4.36; mit welchem Werth an der Differenz $4.6 - 4.36 = 0.24$ der Kohlenstoff und der Wasserstoff participiren, muss erst durch weitere Versuchsreihen aufgeklärt werden.

Aus der Colonne 12 (Dispersion) Schlüsse zu ziehen, halten wir — wegen der ganz unbedeutenden Unterschiede in den Werthen für z — als zu verfrüht. Wir beabsichtigen zunächst die substituirten Malonsäureester, von denen uns eine grosse Anzahl zur Verfügung steht, einer ähnlichen Untersuchung zu unterziehen und hoffen dabei insbesondere den Werth für die beiden Sauerstoffatome, um welche diese Ester ärmer sind als die besprochenen dreibasischen Ester, zu ermitteln.

Ferner sind Versuche im Gange, um die Reibungscoefficienten der genannten beiden Gruppen zu bestimmen, sowie auch die Verseifungsproducte vorgenannter Ester auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit einer Messung zu unterziehen.

96. C. A. Bischoff und A. von Kuhlberg: Versuche zur Darstellung alkylsubstituierter Tricarballoylsäuren.

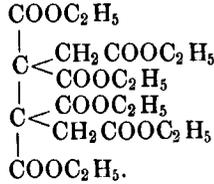
(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung vom 10. März von Hrn. C. Bischoff.)

Nachdem sich ergeben hatte, dass die von dem Einen von uns zuerst zur Synthese der Bernsteinsäure¹⁾ benutzte Reaction mit so grossem Erfolg zur Gewinnung der mono-, di- und trisubstituirtten Bernsteinsäuren hatte verwendet werden können, schien es uns interessant zu erfahren, ob die früher²⁾ angegebene Synthese der Tricarballoylsäure auch ausgedehnt werden könnte auf die Darstellung der Alkyltricarballoylsäuren. Die Tricarballoylsäure war damals ge-

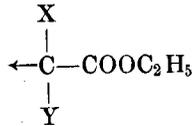
¹⁾ C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 44.

²⁾ C. A. Bischoff, loc. cit. S. 66.

wonnen worden aus der Isallylentetracarbonsäure, welch' letztere aus dem folgenden Ester resultirte:

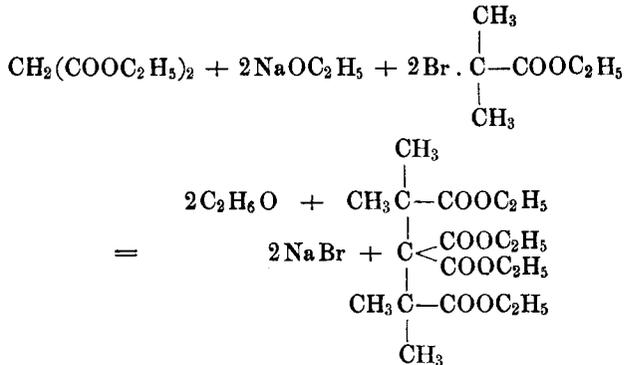


Wir hatten nun häufig Gelegenheit zu beobachten, dass bei der Einführung eines Esterrestes



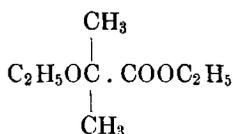
in den Malonsäureester, auch wenn nur die zur Gewinnung von Mono-substitutionsproducten erforderlichen Quantitäten zur Reaction gebracht wurden, Producte entstanden, deren Siedepunkt wesentlich höher lag, als der des isolirten und bei normalem Verlauf des Processes gewonnenen dreibasischen Esters. Nach den Erfahrungen, welche bei der Benzylirung des Malonsäureesters von dem Einen ¹⁾ von uns früher gemacht worden waren, lag es nahe zu vermuthen, es könnten mit zunehmender Negativität der Esterreste auch von diesen je zwei in den Malonsäureester eintreten. War dies der Fall, dann konnte man der Lösung eines hochinteressanten Problemcs näher treten: nämlich auf glattem Weg zur Synthese von Körpern mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu gelangen.

Da die Mengen hochsiedender Antheile der oben beschriebenen Aethenyltricarbonsäureester verhältnissmässig geringe waren, schritten wir zur Erlangung grösserer Quantitäten zur Ausführung folgenden Versuches:



¹⁾ C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. Chem. Pharm. 239, 97.

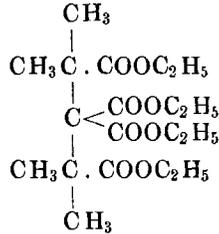
Die Umsetzung von 23 g Natrium mit 80 g Malonsäureester und 195 g α -Bromisobuttersäureester war nach zwölfstündigem Kochen beendet. Bei der Rectification des wie gewöhnlich isolirten Esters ergaben sich folgende Sdp. I. 175—177°, II. 222°, III. 278 bis 285°. Nur geringe Mengen destillirten oberhalb letzterer Temperatur bis 325°. Auch die Destillation im Vacuum hatte keine grössere Ausbeute an hochsiedendem Oel zur Folge. Die erste Fraction 175 bis 177° enthielt noch Brom, dürfte aber nach später mitzutheilenden Versuchen, die wir bei der Reaction zwischen Bromisobuttersäureester und Isopropylmalonsäureester durchführten, wesentlich als α -Aethoxyisobutteräthylester



aufzufassen sein. Die Natur der 2. Fraction ist noch nicht aufgeklärt, bei der zuletzt erwähnten Reaction sind wir wieder einem Körper von gleichem Siedepunkt begegnet. Die 3. Fraction endlich erwies sich bei weiterer Aufarbeitung und bei der Verseifung als Isobutenyltricarbonsäureester, da aus derselben mit Leichtigkeit die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) erhalten werden konnte. Neben dieser Säure waren weitere Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (122—126°) isolirbar. Der Antheil dieser Menge betrug 3.7 g aus 6.5 g roher Säure (Schmp. 132—138°). Es ist dies offenbar dieselbe Substanz, welche in einer der vorstehenden Abhandlungen beim Isobutenyltricarbonsäureester erwähnt wurde, deren Natur noch nicht sicher aufgeklärt ist.

Wir wiederholten nun die Reaction mit der Abänderung, dass wir 13.5 g Natrium, 161 g Isobutenyltricarbonsäureester (Sdp. 270 bis 280°) mit 114 g α -Bromisobuttersäureester reagiren liessen. Beim Zusammengiessen war keine heftige Reaction zu bemerken, auch nach 40stündigem Kochen wurde Phenolphthaleïn noch schwach geröthet. Die Rectification des rohen Esters (110 g) ergab nun wieder bromhaltige niedrigsiedende Antheile (Sdp. 162—164°, α -Bromisobuttersäureester siedet bei 163°), ferner Fractionen zwischen 220—275°, aus welchen durch Verseifung mit Schwefelsäure dieselben Säuren wie oben: asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 139—140°) und die dieselbe stets begleitenden Körper (Schmp. 120—127°) abgeschieden wurden. Die Fraction 275—285° ergab dieselben Resultate bei der Verseifung, bestand also aus Isobutenyltricarbonsäureester. Bei der Rectification der höher siedenden Antheile wurden zwei Fractionen mit constantem Siedepunkte als schwach gelblich gefärbte,

dickflüssige Oele gewonnen, welche bei der Analyse sich beide als Tetramethylallylentetracarbonsäureester erwiesen:



| | Berechnet | | Gefunden | |
|-----------------|-----------|--------|-------------|-------------|
| | | | I. Sp. 312° | II Sp. 322° |
| C ₁₉ | 228 | 58.76 | 58.32 | 58.15 pCt. |
| H ₃₂ | 32 | 8.25 | 8.00 | 8.03 » |
| O ₈ | 128 | 32.99 | — | — » |
| | 388 | 100.00 | | |

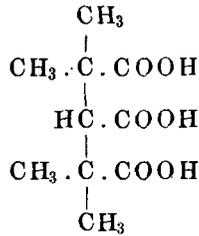
Zur Verseifung wurden erstens die zwischen 300—315° übergegangenen Antheile, zweitens die innerhalb 315—334° siedenden mit dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure zersetzt. Die erste Fraction lieferte ein Säuregemisch, dessen Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, die zweite dagegen nahezu farblose Krystalle, welche bei 5.8 g durch Umkrystallisiren aus Wasser folgende Fractionen ergaben: 0.7 g Schmp. 149—151°; 1.5 g Schmp. 148—150°; 0.4 g Schmp. 145—148°. Schliesslich resultirten 2.5 g vom Schmp. 152—154°, welche, zuletzt nach mehrmaliger Reinigung durch Wasser umkrystallisirt, aus Benzol-Acetongemisch in schneeweissen, harten, kleinen Körnern vom constanten Schmelzpunkt 156° erhalten werden konnten.

| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|--------|------------|
| C ₁₀ | 120 | 51.72 | 51.86 pCt. |
| H ₁₆ | 16 | 6.89 | 6.89 » |
| O ₆ | 96 | 41.39 | — » |
| | 232 | 100.00 | |

Aus den Mutterlauge krystallisirten weiter elastische, atlasglänzende Blättchen (0.4 g), welche einen Stich ins Gelbliche zeigten und bei 122° zu erweichen begannen, bei 135° klar geschmolzen waren. Die Analyse ergab folgende Werthe:

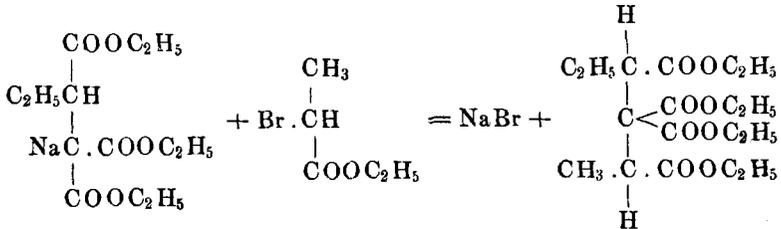
| | Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₆ | Gefunden |
|---|---|-----------|
| C | 51.7 | 51.8 pCt. |
| H | 6.9 | 6.9 » |

Ob wir es hier mit einer zweiten Tetramethyltricarballylsäure



zu thun haben, müssen weitere Versuche aufklären.

Einwirkung von α -Brompropionsäureester auf Natriumbutenyltricarbonsäureester:



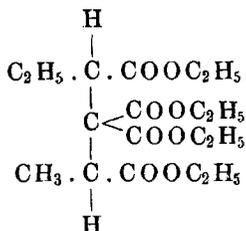
Nach 12stündigem Kochen trat bei Verwendung von 26.5 g Natrium, 314 g Butenyltricarbonsäureester, 288 g α -Brompropionsäureester (Sdp. 160—165°) neutrale Reaction ein. Hierbei wurden erhalten I. 75 g (Sdp. 155—160°), II. 27 g (Sdp. 270—275°), III. 175 g (Sdp. 275—285°). Fraction I ergab bei der Analyse Werthe, welche mit Berücksichtigung des noch deutlich nachweisbaren Bromgehaltes dafür sprechen, dass hier wesentlich *c* Aethoxypropionsäureester vorlag (Sdp. 155°):

| | | Gefunden | | | | Berechnet | |
|-----------------|------------|----------|------------|--------------------------------|---|------------|--|
| Berechnet | | I. | II. | | | Berechnet | |
| C ₇ | 84 57.53 | 53.26 | 53.10 pCt. | CH ₃ | C | 33.10 pCt. | |
| H ₁₄ | 14 9.59 | 8.73 | 8.60 » | | H | 4.97 » | |
| O ₃ | 48 32.88 | — | — » | | | | |
| | 146 100.00 | | | | | | |
| | | | | OC ₂ H ₅ | | | |

Die Hauptfraction 275—285° gab bei der Verseifung mit Schwefelsäure Aethylbernsteinsäure, Schmp. 98°, bestand also aus Butenyltricarbonsäureester (dem Ausgangsmaterial).

Aus den höher siedenden Antheilen wurden bei wiederholter Rectification aus dem Luftbad folgende Mengen isolirt: 2 g (-285°); 4 g (-290°); 3 g (-293°); 4 g ($292-294^{\circ}$); 3 g (-296°); 3 g (-298°); 0.8 g (-300°); 1.5 g (-305°); 1 g (-310°); 0.5 g (-315°); 1 g (-320°); 1 g (-325°); 1 g (-330°); 1.3 g (-335°); 1.5 g (-340°); 1.5 g (-345°). Ein Siedepunkt war daher nur bei 293° zu beobachten.

Die Analyse dieses Präparates ergab folgende Werthe:



| | Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$ | Gefunden |
|---|---|-----------|
| H | 8.02 | 7.88 pCt. |
| C | 57.70 | 56.63 » |

In Anbetracht des hohen Siedepunktes stimmt die Analyse genügend für die Formel des erwarteten Körpers. Es handelt sich nur darum, zur Beschaffung grösserer Mengen auch hier die durch den Alkohol hervorgerufenen Nebenreactionen auszuschliessen. Zu diesem Zweck haben wir Versuche angestellt, die Umsetzung der halogensubstituirten Ester mit den Natriumverbindungen in Xylollösung vor sich gehen zu lassen, und werden demnächst über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

97. Arthur Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle.

(Eingegangen am 1. März.)

Auf den Seiten 1447—1453 des letzten Jahrganges dieser Berichte findet sich eine sehr ausführliche Beschreibung der negativen Resultate, die Otto und Rössing bei der Wiederholung der von Comey, resp. Palmer und mir¹⁾ aufgefundenen Methode zur Synthese von

¹⁾ Amer. Chem. Journal V, 116; VII, 65.