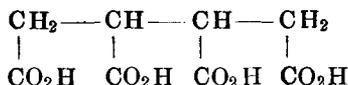


55. K. Auwers: Ueber Synthesen alkylirter Tricarballylsäuren und anderer mehrbasischer Fettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

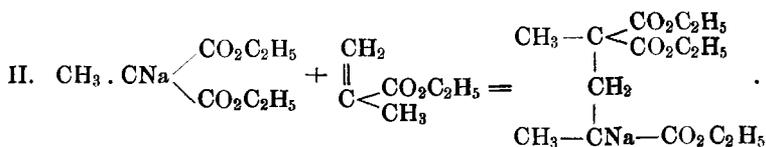
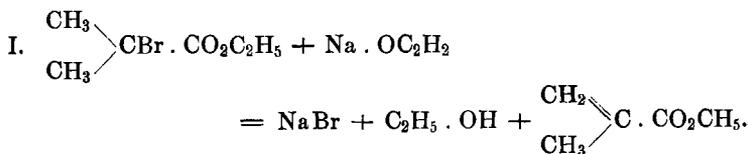
(Eingegangen am 30. Januar.)

Im letzten Hefte des vorigen Jahrgangs der Berichte (XXIII, 3756) theilt W. O. Emery eine Synthese der Tricarballylsäure mit und stellt die Gewinnung einer Tetracarbonsäure



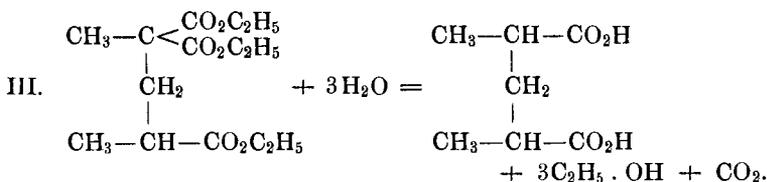
in Aussicht. Auf einem etwas anderem Wege, als dem von Emery eingeschlagenen, ist letztere Säure, sowie eine Anzahl substituierter Tricarballylsäuren im Laufe dieses Wintersemesters im hiesigen Universitäts-Laboratorium dargestellt worden.

Wie C. A. Bischoff¹⁾ einerseits, L. L. Jackson und ich²⁾ andererseits fanden, entsteht bei der Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung ein Tricarbonsäureester, bei dessen Verseifung an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure symmetrische $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure erhalten wird. Zur Erklärung dieses Vorganges nahmen Jackson und ich an, dass zunächst der α -Bromisobuttersäureester durch das alkoholische Alkali in Methakrylsäureester verwandelt würde, darauf aber ein Molekül Methakrylsäureester sich mit einem Molekül Natriummethylmalonsäureester zu einem Condensationsproduct vereinigt, bei dessen Verseifung Dimethylglutarsäure gebildet werden muss. Die einzelnen Phasen der Reaction lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.

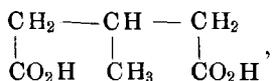
²⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.



Um die Zulässigkeit dieser Erklärungsweise zu prüfen, war in erster Linie festzustellen, ob wirklich die Ester ungesättigter Säuren sich direct mit Verbindungen wie Natriummalonsäureester condensiren können. Eine Reihe von Versuchen hat nun gezeigt, dass diese Reaction sich thatsächlich bei den verschiedenartigsten Säuren mit grosser Leichtigkeit vollzieht. Erst im Verlauf dieser Arbeit bemerkte ich, dass bereits vor vier Jahren Michael¹⁾ derartige Condensationen ausgeführt hat, indem er Zimmtsäureester, sowie Citraconsäureester mit Natracetessigester und Natriummalonsäureester combinirte.

Von den Ergebnissen der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche mögen einige bereits heute kurz mitgetheilt werden, während die ausführlichere Beschreibung der Operationen, sowie der dargestellten Körper erst nach Abschluss der betreffenden Arbeiten erfolgen soll.

Mit dem Methakrylsäureester sind noch keine Versuche angestellt worden, dagegen wurde aus dem nächst höheren Homologen, dem Crotonsäureester, und Natriummalonsäureester in glatter Weise und mit guter Ausbeute die bereits von Komnenos²⁾ auf anderem Wege dargestellte β -Methylglutarsäure oder Aethylidendiessigsäure,



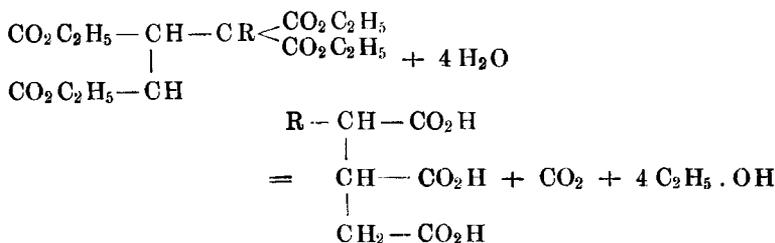
gewonnen. Die Säure schmolz bei 86°, (Komnenos: 85°–86°) und zeigte die von ihrem Entdecker angegebenen Eigenschaften. Die Zusammensetzung der Säure wurde überdies durch die Analyse ihres Silbersalzes festgestellt.

| | |
|--|------------|
| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$ | Gefunden |
| Ag 60.00 | 59.60 pCt. |

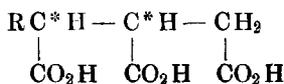
Die Condensation von Crotonsäureester und Natriummalonsäureester konnte in zweifacher Weise sich vollziehen und zu zwei verschiedenen Tricarbonsäureestern führen, von denen der eine bei der Verseifung β -Methylglutarsäure, der andere aber Aethylbernsteinsäure liefern musste:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXXV, 349.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 150.



Auf diese Weise sind von den HHrn. Köbner und v. Meyenburg die Tricarballylsäure selbst, sowie die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isopropyltricarballylsäure dargestellt worden. Die Ausbeute an krystallisirter Rohsäure aus den Condensationsproducten ist in allen Fällen eine befriedigende. Aber während die Tricarballylsäure selbst bei der Verseifung des zunächst gebildeten Tetracarbonylsäureesters direct in nahezu reinem Zustande gewonnen wird, bietet die Reinigung der alkylirten Säuren erhebliche Schwierigkeiten. Sehr wahrscheinlich bilden sich in diesen Fällen wie bei der Darstellung der alkylirten Bernsteinsäuren nach der Bischoff'schen Methode stets Gemenge stereochemisch isomerer Säuren, was nicht Wunder nehmen kann, da diese Säuren — im Gegensatz zur Tricarballylsäure selbst — zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen:



Die Trennung dieser vermuthlichen Isomeren durch fractionirte Krystallisation gelingt nur schwierig, und daher sind bisher nur die höher schmelzenden, in Wasser schwerer löslichen Modificationen im Zustande der Reinheit gewonnen worden.

Die Methyltricarballylsäure schmilzt bei 180°. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1944 g der Substanz gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

| | Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₆ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 44.21 | 43.98 pCt. |
| H | 5.26 | 5.45 » |

Der Schmelzpunkt der Aethyltricarballylsäure liegt bei 147°—148°.

Analyse:

0.0997 g Substanz gaben 0.1711 g Kohlensäure und 0.0567 g Wasser.

| | Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₆ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 47.06 | 46.78 pCt. |
| H | 5.88 | 6.32 » |

Propyltricarballylsäure. Schmelzpunkt 151° — 152° .

Analyse:

0.1718 g Substanz gaben 0.3109 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

| | Ber. für $C_9H_{14}O_6$ | Gefunden |
|---|-------------------------|------------|
| C | 49.54 | 49.37 pCt. |
| H | 6.42 | 6.58 » |

Isopropyltricarballylsäure. Schmelzpunkt 161° — 162° .

Analyse:

0.1847 g Substanz gaben 0.3305 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

| | Ber. für $C_9H_{14}O_6$ | Gefunden |
|---|-------------------------|------------|
| C | 49.54 | 48.81 pCt. |
| H | 6.42 | 6.62 » |

Alle diese Säuren sind in Wasser leicht löslich, desgleichen in Alkohol; sehr wenig löslich sind sie in Benzol und Ligroin; in Aether lösen sie sich schwer, scheiden sich aber, einmal gelöst, erst nach starker Eindunstung des Aethers wieder aus.

Ein gewisses Interesse darf von diesen Substanzen die letztgenannte Isopropyltricarballylsäure beanspruchen, da bekanntlich Bredt¹⁾ der Camphoronsäure eine solche Constitution zuschreibt. Die erwähnte Säure ist nun bestimmt verschieden von der Camphoronsäure. Eine weitere Untersuchung der Säure muss lehren, ob überhaupt irgendwelche Beziehungen zwischen ihr und der Camphoronsäure bestehen. Wichtig wird in dieser Hinsicht zumal die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säure sein, da bereits Ostwald²⁾ anlässlich der Bestimmung dieser Constante der Camphoronsäure die Natur einer dreibasischen Säure abgesprochen hat.

Das Studium der erwähnten Säuren wird von den genannten Herren fortgesetzt; besonders soll versucht werden, die vermutheten stereochemischen Isomeren zu isoliren. Auch die Frage nach der Anhydridbildung dieser Säuren wird experimentell geprüft. So hat Hr. Köbner aus Tricarballylsäure und Acetylchlorid eine wasserärmere Säure vom Schmelzpunkt 131° erhalten, deren Constitution noch näher aufgeklärt werden muss.

In Verfolgung dieser Arbeiten lag es nahe, auf analogem Wege auch die Synthese höherer Polycarbonsäuren der Fettreihe zu bewerk-

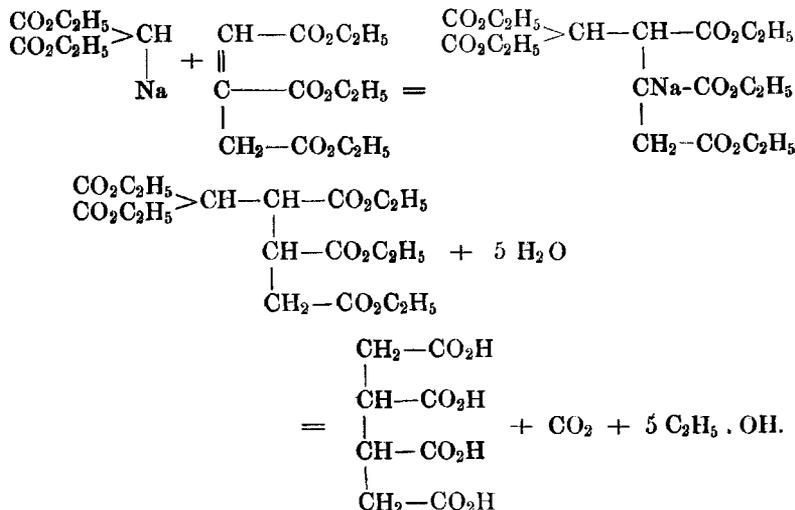
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **226**, 249.

²⁾ Abhandl. der math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. XV, 224.

stelligen. Als nächstes Ziel bot sich hier die Darstellung der einfachen normalen Tetracarbonsäure,

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | & & | \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

Eine solche Säure konnte man bei der Verseifung des Condensationsproductes von Natriummalonsäureester und Aconitsäureester erwarten:

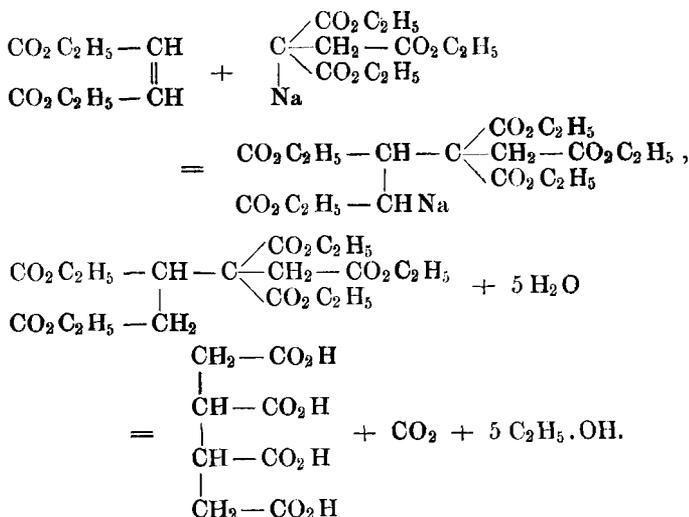


In der That gelang es Hrn. Imhäuser, auf diesem Wege eine Säure von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Dieselbe ist durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und schmilzt bei 189°.

0.1469 g Substanz gaben 0.2244 g Kohlensäure und 0.0625 g Wasser.

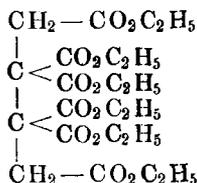
| | Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₈ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 41.03 | 41.66 pCt. |
| H | 4.27 | 4.73 • |

War es auch nach dem »positiv-negativen« Satze von Michael sehr wahrscheinlich, dass der Säure die oben angeführte Constitution zukam, so war doch nicht mit Sicherheit die Möglichkeit ausgeschlossen, dass durch andersartigen Verlauf der Condensation eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette entstanden war. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Einwirkung von Fumarsäureester auf Aethenyltricarbonsäureester untersucht. Hierbei konnte nur ein Pentacarbonsäureester gebildet werden, welcher bei der Verseifung die gewünschte normale Tetracarbonsäure lieferte:



Bei der Durchführung dieser Reaction wurde eine Säure erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und sonstigen Eigenschaften, sowie durch die Analyse als identisch mit der oben beschriebenen Säure erkannt wurde.

Dieselbe Säure ist sehr wahrscheinlich bereits früher von C. A. Bischoff¹⁾ durch Verseifung des Butonhexacarbonsäureesters



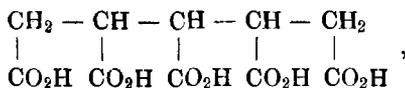
erhalten worden, da hierbei eine Säure entstand, die bei ungefähr 185° schmolz. Daneben beobachtete Bischoff das Auftreten einer Säure vom Schmelzpunkt 230°, in welcher er ein stereochemisches Isomeres vermuthet. Diese letztere Säure konnten wir bisher aus den von uns untersuchten Reactionsproducten nicht isoliren²⁾.

Die im Vorstehenden skizzirten Untersuchungen sollen nach verschiedenen Richtungen weiter ausgedehnt werden. So erscheint es z. B. möglich, auf dem angegebenen Wege auch zu symmetrischen dialkyilirten Tricarballylsäuren zu gelangen, wenn man vor der

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2112.

²⁾ Hr. Prof. C. A. Bischoff theilt mir freundlichst mit, dass die höher schmelzende Säure inzwischen analysirt ist und in der That der Formel $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{O}_8$ entspricht.

Verseifung des zunächst durch Condensation entstandenen Tetracarbonsäureesters auf seine Natriumverbindung Jodalkyle einwirken lässt. Auch die Darstellung höher carboxylierter Fettsäuren mit normaler Kohlenstoffkette, z. B. der einfachsten Pentacarbonsäure,



soll in ähnlicher Weise versucht werden.

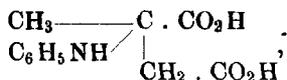
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

56. Arnold Reissert: Die Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCX.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

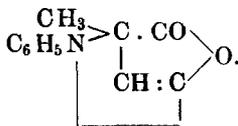
Im Jahre 1888 habe ich eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht¹⁾, welche die Producte behandelten, die man erhält, wenn man die von Schiller-Wechsler²⁾ zuerst dargestellte Anilidobrenzweinsäure,



im Oelbade bis zum Aufhören des Schäumens auf 170—180° erhitzt.

Es wurden hierbei hauptsächlich 2 Verbindungen erhalten, welchen die folgenden Benennungen und Formeln beigelegt wurden:

1. Pyranilpyroïnlacton,



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1362, 1380, 1385; vergl. auch diese Berichte XXII, 2281.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1037,