

Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren

von

Dr. Gustav Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

Vor einigen Jahren haben Mulder und Hamburger¹ angegeben, dass durch Einwirkung von in Alkohol gelöstem Natriumäthylat auf trockenes bibrombernsteinsaures Natron ein Salz entsteht, dessen Zusammensetzung die des monobromäthyläpfelsauren Natriums ist. Nachdem die genannten Chemiker das Äthylat im Überschusse angewendet hatten, kamen sie zu der Ansicht, das eines der Bromatome fester gebunden sein müsse wie das andere.

Die genannten Chemiker haben zwar die Fortsetzung ihrer Versuche in Aussicht gestellt, seit jener Zeit aber weiter nichts mehr veröffentlicht, und fühlte ich mich desshalb berechtigt, jene in etwas abgeänderter Form zu wiederholen.

Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäther.

Der Bibrombernsteinsäureäthyläther wurde durch Ätherification von Bibrombernsteinsäure mittelst Salzsäure erhalten, welche durch Erhitzen von Bernsteinsäureäther mit Brom im geschlossenen Rohr und Umkrystallisiren aus Wasser gewonnen war.

Der Bibrombernsteinsäureäther war wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz constant bei 58°. 100 g des letzteren wurden in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelöst, sodann

¹ Rec. Trav. Chim. 1882.

die berechnete Menge von Natriumäthylat, dargestellt durch Lösen von 7 g Natrium in 84 g absoluten Alkohol, langsam zutropfelt. Es trat heftige Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium ein, die beim schwachen Erwärmen auf dem Dampfbade sich beendigte. Der Kolbeninhalt wurde in einer Abdampfschale zur Verflüchtigung des Alkohols erwärmt. Die ausgeschiedene teigige Masse zur Lösung des Bromnatriums mit Wasser verrieben schied ein braungefärbtes Öl ab, welches ich von der Salzlösung trennte, letztere mehreremale mit Äther ausschüttelte und die ätherischen Lösungen mit dem erstgewonnenen Öle vereinigt mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässerte. Die getrocknete ätherische Lösung wurde abgedampft, das nicht flüchtige Öl durch zweimalige Destillation im Vacuum gereinigt. Man erhält so eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei einem Druck von 30 mm bei 145—155° siedet und stark bromhändig ist.

1. 0·214 g Substanz geben 0·158 g AgBr entsprechend 0·0677 g Br.
2. 0·205 g " " 0·152 g " " 0·0648 g "

Gefunden:		Berechnet für:	
I	II	Brommaleinsäure- äthyläther	Monobromäthyläpfel- säureäthyläther
Br 31·60%	31·62	31·87%	26·93

Analyse und Eigenschaften der bromhändigen Verbindung ergeben zweifellos, dass bei Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäthyläther nicht Br durch C₂H₅O ersetzt, sondern Bromwasserstoff abgespalten und Brommaleinsäureäthyläther gebildet wird. Die Reaction verläuft ziemlich glatt, es wurden nahe 86% der theoretischen Menge des oben genannten Äthers erhalten. Um weitere Belege zu erhalten, habe ich den Brommaleinsäureäther mittelst der Malonsäureäthersynthese in den Propargylentetracarbonsäuretetraäthyläther übergeführt, aus diesem die Propargylentetracarbonsäure, und aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung die Pseudoaconitsäure nach der Angabe von Schacherl² dargestellt; die erhaltenen Producte stimmten in Siede-, respective Schmelzpunkten als auch in allen übrigen Eigenschaften mit den Angaben von Schacherl genau überein.

¹ Liebig's Annalen 229, 89.

Ob die von mir Brommaleinsäureäthyläther benannte Substanz wirklich diese und nicht etwa der isomere Bromfumarsäureäther ist, will ich umsoweniger entscheiden, als im hiesigen Laboratorium von Dr. Schacherl angestellte Versuche, über die er demnächst berichten wird, die Vermuthung nahe legen, dass der aus Brommaleinsäure dargestellte und durch Destillation gereinigte Äther, wie er ihn seinerzeit benützte, schon eine Umlagerung erfahren hat.

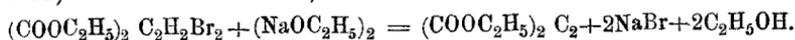
Einwirkung von zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Bibrombernsteinsäureäthyläther.

160 g (1 Mol.) reiner, im gleichen Gewichte absoluten Alkohol gelöster Bibrombernsteinsäureäther wurden mit Natriumäthylat (2 Mol.), und zwar 8.3 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol, langsam vermischt. Auch hier tritt die Reaction anfänglich heftig ein, nach Beendigung derselben leitete ich längere Zeit Kohlendioxyd durch und verdampfte dann den Alkohol. Ganz wie im erstbeschriebenen Versuche erhielt ich ein durch Wasser abscheidbares Öl, welches aber bromfrei war. Nach wiederholter Destillation im Vacuum bildet es eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei einem Druck von 15 mm bei 145—148° siedet.

1. 0.205 g ergaben 0.424 g CO₂ und 0.109 g H₂O
2. 0.25 g „ 0.518 g „ „ 0.133 g „

Gefunden:		Berechnet für:	
I	II	den Acetylcarsbonsäureäthyläther	den Diäthylweinsäureäthyläther
C = 56.39%	56.40%	56.47%	54.96%
H = 5.90%	5.92%	5.88%	8.77%

Diese Zahlen stimmen sehr gut auf jene, die sich für den Acetylcarsbonsäureäthyläther berechnen. Die weitere Untersuchung bestätigte auch das Ergebniss der Analyse. Demnach geht auch hier der Process unter Abspaltung von Bromwasserstoff, diesmal 2 Moleküle, vor sich:



Die Ausbeute an reinem Äther ist nahezu 80% der theoretischen. Ein Theil des Äthers wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis verseift.

Bei gewöhnlicher Temperatur trat die Verseifung sehr langsam, beim gelinden Erwärmen unter schwacher Gasentwicklung ein, indem sich gleichzeitig ein unlösliches Salz abschied; letzteres mit Alkohol gewaschen, im Vacuum getrocknet und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gab an Äther eine Säure ab, die nach dem freiwilligen Verdampfen des Äthers als strahlige Krystallmasse zurückblieb. Die Menge derselben war so gering, dass eine weitere Untersuchung unmöglich war, die Krystalle zeigten aber das Aussehen der von Bandrowski¹ beschriebenen Acetylendicarbonsäure und zersetzten sich auch, wie angegeben, beim schwachen Erhitzen explosionsartig. In derselben Weise lässt sich aus dem Äthyläther der Chlormaleinsäure (aus Weinsäure erhalten) Acetylendicarbonsäureäthyläther gewinnen, und der Chlormaleinsäuremethyläther gibt Acetylendicarbonsäuremethyläther, der bei 15 mm Druck bei 130° siedet. Letzterer wurde nicht analysirt. Die weiter unten beschriebenen Versuche mit demselben machen seine Constitution indess zweifellos.

Da weder berechnete noch überschüssige Mengen von Natriumäthylat einen Äther der Bromäpfelsäure lieferten, beruht die eingangs citirte Angabe von Mulder und Hamburger zweifellos auf einem Irrthum, der auf die mangelhafte Reinigung der erhaltenen Natriumverbindung zurückzuführen sein dürfte.

Addition von Brom an den Acetylendicarbonsäure-äthyläther.

Werden 50 g reiner wasserfreier Acetylendicarbonsäureäthyläther im fünffachen Volum entwässerten Chloroform gelöst und allmählig mit einer Lösung von trockenem Brom vermischt, so tritt anfangs rasch, später sehr langsam Entfärbung ein, die aufhört, bevor noch zwei Atome Brom eingetragen sind. Das entstandene Additionsproduct ist besonders im ungereinigten Zustande leicht zersetzlich, schon beim Abdestilliren des Chloroforms im Vacuum bei sehr mässiger Wärme werden Bromwasserstoff und Brom frei. Das zurückgebliebene, fast farblose Product, im Vacuum vermittelt eines Ölbadés weiter destillirt, zersetzt

¹ Ber. 10, 838.

sich weiter, es erscheinen zuerst gelbe Tropfen, aber bei 170 bis 175° geht bei einem Druck von 15 mm eine farblose ölige Flüssigkeit über. Vor- und Nachlauf geben neue Quantitäten derselben Fraction, welche nach nochmaligem Fractioniren den angegebenen Siedepunkt erhält. Bei der Destillation des reinen Körpers ist die Zersetzung eine geringe, doch nie ganz aufgehoben.

0·25 g lieferten 0·259 AgBr, entsprechend 0·1107 Br oder 44·29%.

Der Acetylendicarbonsäureäther hat also thatsächlich zwei Atome Brom aufgenommen, kann dabei aber in den Äther der Bibrommaleinsäure oder den der Bibromfumarsäure übergegangen sein. Da beide Äther bis jetzt nicht dargestellt sind, so blieb zur Entscheidung der Frage, welcher der zwei Äther entstanden, nur die Darstellung der Säure übrig, um aus dem Schmelzpunkte und Eigenschaften dieser einen Schluss auf den Äther ziehen zu können. Beim Erhitzen des gebromten Äthers mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis scheidet sich ein in Alkohol sehr schwer lösliches Salz ab, das mit Alkohol gewaschen und getrocknet, in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung schied beim freiwilligen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand ab, der aus Wasser umkrystallisirt, strahlige Krystallmassen ergab, die den Schmelzpunkt von 117° zeigten, welcher jenem der Bibrommaleinsäure (120—125°) viel näher liegt als jenem der Bibromfumarsäure (219—220°); durch Destillation der Krystalle im Kohlensäurestrom erhielt ich ein krystallinisches Destillat, welches aus Äther umkrystallisirt, bei 112° dem Schmelzpunkte des Bibrommaleinsäureanhydrides sich verflüssigte und nach der Brombestimmung auch dessen Zusammensetzung besitzt.

0·35 g lieferten 0·51 Ag Br entsprechend 0·218 Br.

	Berechnet für $C_4Br_2O_3$ Bibrommaleinsäureanhydrid
Gefunden:	
62·28 %	62·50 %

Diese Beobachtungen stehen im vollständigen Einklange mit jenem von J. Wislicenus¹, der vor Kurzem nachgewiesen hat,

¹ Räumliche Anordnung der Atome, S. 37.

dass freie Acetylendicarbonsäure bei vorsichtiger Behandlung mit Brom Bibrommaleinsäure liefert, während Bibromfumarsäure, wie sie Bandrowski erhielt, in Folge secundärer Prozesse entsteht.

Der Bibrommaleinsäuremethyläther kann durch Bromiren des früher erwähnten Acetylendicarbonsäuremethyläthers wie der Äthyläther gewonnen werden, er ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei einem Druck von 20 *mm* bei 158° siedet.

Einwirkung von Bibrommaleinsäureäther auf Natriummalonsäureäther.

Es schien von Interesse, die beiden Bromatome der Bibrommaleinsäure durch zwei Malonsäurereste zu ersetzen. Gelang diese Ersetzung, so musste man zur Synthese einer neuen sechsbasischen Säure von der Formel $C_{10}H_8O_{12}$ gelangen, welche wahrscheinlich wie alle Malonsäurederivate leicht CO_2 abgespalten. Je nachdem diese Abspaltung ein- oder zweimal erfolgte, war dann eine neue fünfbasische Säure von der Formel $C_9H_8O_{10}$ oder eine vierbasische Säure von der Formel $C_8H_8O_8$ zu erwarten. In der That sind zwei dieser Verbindungen ohne Schwierigkeit darstellbar. $2\frac{1}{2}$ Moleküle Malonsäureäthyläther (52 *g*) vermischt mit $2\frac{1}{2}$ Molekülen Natriumäthylat (7·5 *g* Na, 90 *g* absoluten Alkohol) wurden in einen geräumigen Kolben gebracht und 1 Molekül Bibrommaleinsäureäthyläther (43 *g*) langsam eingetropfelt. Die Reaction trat bald unter Temperaturerhöhung und Abscheidung von Bromnatrium ein, um dieselbe zu vollenden, erwärmte ich schwach auf dem Dampfbade, sättigte dann mit Kohlendioxyd und destillirte den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Auf Wasserzusatz schied sich ein schweres Öl ab, in dem Krystalle eingebettet waren. Das Gemisch löste ich in Äther, entwässerte mit geschmolzenem Chlorcalcium, verjagte den Äther auf dem Dampfbade und unterwarf den Rückstand der fractionirten Destillation im Vacuum. Anfänglich ging Malonsäureäther, der absichtlich im Überschuss verwendet wurde, über, dann stieg das Thermometer bei einem Druck von 15 *mm* rasch auf 200°. Das bei 200—215° Übergehende wurde separat aufgefangen und nochmals destillirt. Die Hauptmenge siedete bei einem Druck von 15 *mm* bei 210—215°. Das Destillat erstarrte

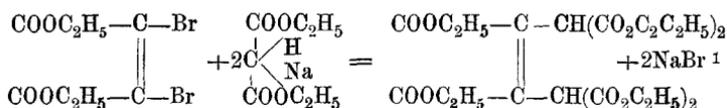
zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche abgesaugt und auf porösen Platten von noch anhängendem Öl befreit wurde. Die schon weisse krystallinische Masse krystallisirte ich mehreremale aus Alkohol um, und trocknete die erhaltenen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure.

Der abgesaugte flüssige Antheil setzt sowohl beim längeren Stehen als auch beim Abkühlen Krystalle ab, die mit den eben erwähnten identisch sind, das schliesslich flüssig bleibende wurde, wie später angegeben, separat untersucht. Es wurden zunächst die erhaltenen trockenen Krystalle der Elementaranalyse unterworfen. Diese ergab:

1. 0·210 g lieferten 0·414 CO₂ und 0·126 H₂O
2. 0·280 g „ 0·552 CO₂ „ 0·168 H₂O

Berechnet für:	Gefunden:	
<u>C₁₀ H₂O₁₂(C₂H₅)₆</u>	I	II
C = 54·09 %	53·81 %	53·92 %
H = 6·55 %	6·66 %	6·67 %

Wie die Analyse zeigt, ist also die Umsetzung zwischen dem Dibrommaleinsäureäther und dem Natriummaleinsäureäther in dem erwarteten Sinne erfolgt nach der Gleichung:



Die erhaltene neue Verbindung, die ich Dimalonylemaleinsäurehexaäthyläther nennen will, bildet schöne lange Nadeln, die bei 75° schmelzen und bei 15 mm Druck bei 210—212° sieden, sie lösen sich in verdünnten Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leichter in der Hitze, sehr leicht in absolutem, sowie in Äther und Chloroform.

Die Verarbeitung des Äthers auf die Säure gelingt leicht in der Weise, dass er in Alkohol gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natronhydrat in möglichst wenig Wasser versetzt wird. Die Verseifung tritt schon in der Kälte ein und wird durch schwaches Erwärmen auf dem

¹ Die Formeln sind in der von J. Wislicenus vorgeschlagenen Schreibweise ausgedrückt.

Dampfbade bald zu Ende geführt. Die Flüssigkeit scheidet sich hiebei in zwei Schichten, eine obere alkoholische dunkler gefärbte und eine untere wässrige fast farblose, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Ein kleiner Theil der Krystalle wurde zum Zweck der Analyse umkrystallisirt, die Hauptmenge in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Äther mehreremale ausgeschüttelt.

Die ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdunsten Krystalle, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern und über concentrirter Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren.

1. 0·18 g lieferten 0·246 CO ₂ und 0·042 H ₂ O 2. 0·225 g " 0·307 " " 0·0525 "	Berechnet für: $C_{10}H_8O_{12}$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> C = 37·5 % H = 2·5 %						
	Gefunden: <table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">I</td> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">II</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">37·27 %</td> <td style="text-align: center;">37·42 %</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2·58 %</td> <td style="text-align: center;">2·57 %</td> </tr> </table>	I	II	37·27 %	37·42 %	2·58 %	2·57 %
I	II						
37·27 %	37·42 %						
2·58 %	2·57 %						

Diese Zahlen stimmen völlig für die erwartete sechsbasische freie Dimalonylmaleinsäure. Die Säure bildet kleine tafelförmige Krystalle, die sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Im Capillarröhrchen erhitzt beginnt sie bei 148° zu schmelzen und entwickelt Kohlendioxyd.

Die früher erwähnte, beim Verseifen des Äthers erhaltene krystallinische Substanz erwies sich als krystallwasserbältiges Natronsalz. Dasselbe verliert auf 120° erhitzt das Krystallwasser vollständig.

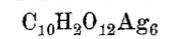
1. 0·423 g verloren bei 120° 0·12 g H ₂ O 2. 0·282 g gaben 0·189 Na ₂ SO ₄	Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Na_6 + 10H_2O$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> H ₂ O = 28·48 % Na = 21·83 %						
	Gefunden: <table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">I</td> <td style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">II</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">28·36 %</td> <td style="text-align: center;">—</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">—</td> <td style="text-align: center;">21·70 %</td> </tr> </table>	I	II	28·36 %	—	—	21·70 %
I	II						
28·36 %	—						
—	21·70 %						

Das dimalonylmaleinsäure Natron ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in farblosen zu Krusten vereinigten dicken vierseitigen durchsichtigen Tafeln, die an der Luft beständig sind, über Schwefelsäure aber bald verwittern und, wie

schon erwähnt, bei 120° ihr Krystallwasser vollständig verlieren, wobei sie zu einem weissen Pulver zerfallen. Das Silber-
salz der Säure scheidet sich aus der mit Ammoniak vorsichtig
neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von
Silbernitrat als dichter krystallinischer Niederschlag ab, der mit
Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, am Lichte sich
wenig veränderte, beim Erhitzen aber heftig verpuffte. Die
Analyse wurde deshalb durch Lösen in verdünnter Salpeter-
säure und Fällung mit verdünnter Salzsäure ausgeführt.

0·362 g lieferten 0·323 Ag Cl.

Berechnet für:



$$\text{Ag} = 67\cdot28\%$$

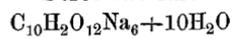
Gefunden:

$$\underbrace{\hspace{10em}} \\ 67\cdot13\%$$

Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure
gab mit Bleiacetat und auch mit Chlorbarium schon in der Kälte
weisse amorphe Niederschläge, durch Chlorcalcium oder Kupfer-
sulfat wurde dieselbe erst in der Wärme gefällt, das Calciumsalz
schied sich in Form gelatinöser Flocken, das Kupfersalz als grün-
blaues amorphes Pulver ab. Der bei der Darstellung des Äthyl-
äthers erhaltene flüssige Antheil wurde noch einmal im Vacuum
destillirt, der Siedepunkt liegt bei 15 mm bei 208 bis 212°, also
wenig niedriger wie der des festen. Er scheidet beim längeren
Stehen noch immer Krystalle des festen Äthers ab, der schliess-
lich flüssig bleibende Antheil ist aber nicht unbedeutend. Um
über ihn ins Klare zu kommen, insbesondere um festzustellen,
ob nicht der Äther einer isomeren Säure der Fumarsäurereihe
entstanden ist, wurde derselbe gerade so wie der feste Äther
in alkoholischer Lösung mit Natronhydrat verseift. Wieder erhielt
ich zwei Schichten, von denen die wässerige beim Abkühlen ein
Haufwerk kleiner Krystalle absetzte, die identisch mit dem oben
beschriebenen Natriumsalz der sechsbasischen Dimalonylmalein-
säure sind.

0·311 g gaben 0·21 Na₂SO₄

Berechnet für:



$$\text{Na} = 21\cdot83\%$$

Gefunden:

$$\underbrace{\hspace{10em}} \\ 21\cdot86\%$$

Die aus dem Natronsalz abgeschiedene Säure schmilzt bei 148° und zeigt alle früher angegebenen Eigenschaften. Demnach hat der flüssige Antheil im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie der feste, und dürfte sein Nichterstarren einer geringen Verunreinigung zuzuschreiben sein.

Der Methyläther der Dimalonylmaleinsäure entsteht gleichfalls glatt bei Einwirkung von Bibrommaleinsäuremethyläther auf etwas überschüssigen Natriummalonsäuremethyläther und scheidet sich beim Lösen des Bromnatriums im Wasser halbfest ab und wird, da er sich in Äther schwierig löst, am besten in Ätherweingeist aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisirt.

1. 0·28 g lieferten 0·487 CO ₂ und 0·125 H ₂ O 2. 0·222 g " 0·383 " " 0·100 "	Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}(CH_3)_6$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> C = 47·52% H = 4·95%						
	Gefunden: <table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; width: 50%;">I</td> <td style="text-align: center; width: 50%;">II</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">47·39%</td> <td style="text-align: center;">47·43</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4·97%</td> <td style="text-align: center;">5·00</td> </tr> </table>	I	II	47·39%	47·43	4·97%	5·00
I	II						
47·39%	47·43						
4·97%	5·00						

Er bildet blendend weisse dünne Nadeln und schmilzt bei 128—130°. Mit Ätznatron verseift gibt er das schon beschriebene Natronsalz, dieses mit Salzsäure zerlegt die oben erwähnte Säure vom Schmelzpunkte 148°. Die ausgeführte Natriumbestimmung stimmt ebenfalls auf die Formel $C_{10}H_2O_{12}Na_6 + 10H_2O$.

0·37 g des Natronsalzes lieferten 0·249 Na ₂ SO ₄	
Berechnet für: $C_{10}H_2O_{12}Na_6 + 10H_2O$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> Na = 21·83%	Gefunden: <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 21·86%

Versuche an den Äthyläther Brom oder Wasserstoff zu addiren, blieben ohne Resultat. Wird der Äther in Chloroform gelöst mit chloroformischer Bromlösung versetzt, so tritt in der Kälte keine Addition ein und beim Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum bleibt unveränderter Äther zurück, beim Erwärmen wird massenhaft Bromwasserstoff entwickelt und die Substanz total zerstört. Den Hydrirungsversuch führte ich in der Weise aus, dass ich den Äther in verdünntem Alkohol löste, mit überschüssigem 3% Natriumamalgam versetzte und die auf letzteres

berechnete Menge einer verdünnten titrirten Schwefelsäure zuzufügen. Der durch Ausschütteln mit Äther und Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhaltene Äther zeigte sich aber im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften unverändert.

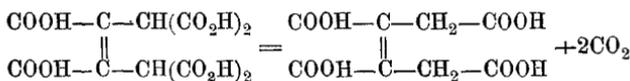
Darstellung der vierbasischen Diglycolylmaleinsäure.

Die Dimalonylmaleinsäure schmilzt wie schon erwähnt bei 148° unter Entwicklung von Kohlensäure, bei ungefähr 160° erstarrt die geschmolzene Masse wieder, die Gasentwicklung hört auf und bei Steigerung der Temperatur tritt bei 175—176° unter schwacher Bräunung wieder Verflüssigung ein, Umstände, welche die Bildung einer neuen Säure von geringerer Basicität vermuthen liessen.

3 g der Dimalonylmaleinsäure wurden im Luftbade auf 150—160° solange erhitzt, bis die ursprünglich geschmolzene Säure wieder fest geworden war und die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Der Rückstand löst sich in Wasser leicht, die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und über Schwefelsäure krystallisiren gelassen, die erhaltenen Krystalle dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0·215 g lieferten 0·322 CO ₂ und 0·068 H ₂ O		
2. 0·280 g „ 0·389 „ „ 0·0825 „		
Gefunden:		Berechnet für:
I	II	C ₈ H ₈ O ₈
C = 40·83 %	40·76 %	40·95 %
H = 3·51 %	3·50 %	3·35 %

Es erfolgt also zweimalige Abspaltung von CO₂ und wahrscheinlich aus den zwei Malonsäureresten, so dass die Reaction in dem Sinne folgender Gleichung verlaufen dürfte:



Die reine Diglycolylmaleinsäure bildet farblose zu Agregaten vereinigte säulenförmige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther und schmilzt bei 176°. Die Säure erhielt

ich auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Dimalonylmaleinsäure. Letztere wurde, wie ich früher beschrieben, durch Versetzen des Natronsalzes mit überschüssiger Salzsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen. Da ich hiebei nicht die erwartete Menge von Säure erhielt, versuchte ich den noch in wässriger Lösung befindlichen Antheil in der Weise zu gewinnen, dass ich die noch freie Salzsäure enthaltende wässrige Flüssigkeit auf dem Dampfbade zur Trockene verdampfte, den Trockenrückstand mit absolutem Äther auszog und die nach Verdampfen des Äthers erhaltene Substanz umkrystallisirte. Die Säure schmolz indess nicht bei 148, sondern bei 176° und ist in allen Eigenschaften identisch mit der vierbasischen Säure. Es hat sich weiter gezeigt, dass die Dimalonylmaleinsäure mit Salzsäure abgedampft glatt in die Diglycolymaleinsäure übergeht, ohne die geringste Färbung zu zeigen, während beim Erhitzen stets braune Nebenproducte entstehen, wesshalb zur Darstellung der letztgenannten Säure der erste Process vorzuziehen ist.

Der umständliche Weg, der zur Diglycolymaleinsäure führt, hat eine weitere Untersuchung verhindert. Ich beabsichtige nach Beschaffung neuen Materiales insbesondere ihre Überführung in gesättigte Verbindungen zu untersuchen.