

469. K. Auwers, E. Köbner und F. v. Meyenburg:
Synthesen mehrbasischer Fettsäuren.

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns¹⁾ eine kurze Notiz über die Synthese mehrbasischer Fettsäuren nach einer zuerst von A. Michael²⁾ angewandten Methode. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen im Folgenden etwas ausführlicher mitgetheilt werden.

Das Verfahren zur Gewinnung der Säuren war in allen Fällen das gleiche. Zu einer Auflösung oder Emulsion der Natriumverbindung des Malonsäureesters oder eines substituirten Malonsäureesters wurde die äquivalente Menge des Esters der betreffenden ungesättigten Fettsäure in der Kälte oder Wärme zugefügt, und das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Auf Zusatz von viel Wasser und überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure schied sich alsdann das Condensationsproduct als schweres Oel ab, welches mit Wasser gewaschen, mehrfach durch trockene Filter gegossen, im Vacuum rectificirt und schliesslich durch Kochen mit dem 1 $\frac{1}{2}$ fachen Volumen mässig verdünnter Salzsäure — Gemisch gleicher Volumina concentrirter Salzsäure und Wasser — verseift wurde. Das Erhitzen geschah stets am doppelt gebogenen Bischoff'schen Steigrohre³⁾; der Kolben stand dabei auf einem Asbestteller; eine Umhüllung mit Asbestpapier oder die Anwendung eines Babo'schen Trichters war nicht erforderlich, da selbst bei der Verseifung grosser Quantitäten nur selten Stossen eintrat, wenn sich Platinschnitzel in genügender Menge im Kolben befanden. Vornehmlich ist es die bei der Verseifung frei werdende Kohlensäure, welche ein ruhiges Sieden bewirkt. War die Oelschicht ganz oder bis auf Spuren verschwunden, so wurde die Flüssigkeit durch ein nasses Filter in eine flache Schale gegossen und nöthigenfalls nach vorhergehendem Eindampfen der Krystallisation überlassen. Durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden alsdann die einzelnen Säuren gereinigt, ein Process, der in den meisten Fällen überaus langwierig und mühevoll war.

1. Sym. $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure.

Die Synthese der sym. $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure, $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$,

$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ aus Methakrylsäureester und Na-

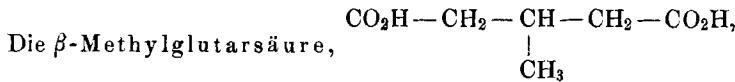
¹⁾ Auwers, diese Berichte XXIV, 307.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 35 [2], 349.

³⁾ Bischoff, diese Berichte XXI, 2093.

triummethylmalonsäureester ist bereits kürzlich von Auwers und Köbner¹⁾ ausführlich beschrieben worden.

2. β -Methylglutarsäure.



wurde durch Condensation von Natriummalonsäureester mit Crotonsäureester u. s. w. gewonnen²⁾.

Der für den Versuch nöthige Crotonsäurediäthylester wurde in üblicher Weise aus crotonsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt. Er ging zwischen 135°—145° über, davon die Hauptmenge bei 138° bis 141°. (Krämer und Grodzki³⁾ geben 142°—143° als Siedepunkt an.)

Zu 35 g Malonsäureester und 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol wurden 25 g Crotonsäureester in der Kälte gegeben. Es trat Erwärmung ein und die Flüssigkeit färbte sich rothgelb. Nach 10stündiger Digestion auf dem Wasserbade wurde das Condensationsproduct isolirt und getrocknet. Gewicht dieses Rohproductes: 55 g. Bei der Fractionirung unter 16 mm Druck gingen schliesslich 10 g von 140°—160°, 21 g von 160°—175° (Hauptmenge 167°—172°) über. Beide Fractionen wurden getrennt verseift, eine Operation, welche 3—4 Stunden in Anspruch nahm. Aus beiden Flüssigkeiten schied sich beim Erkalten dieselbe Säure ab; auch die Mutterlaugen lieferten bis zum Schluss die gleiche Säure, so dass dieselbe als einziges, oder wenigstens weitaus überwiegendes Product der Reaktion angesehen werden darf.

Im Ganzen wurden 10.3 g von dieser Säure gewonnen, welche zweimal aus Aether und einmal aus Benzol umkrystallisiert constant und glatt bei 86° schmolz.

Die nähere Untersuchung der Säure ergab, dass dieselbe identisch ist mit der von Komnenos dargestellten Aethylidendiessigsäure oder β -Methylglutarsäure.

Analyse des Silbersalzes:

0.4198 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.2502 g Silber.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$	Gefunden
Ag 60.00	59.60 pCt. ⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1935.

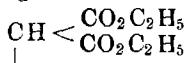
²⁾ Diese Berichte XXIV, 309.

³⁾ Diese Berichte XI, 1359.

⁴⁾ Gelegentlich der Arbeiten mit dem Crotonsäureester wurden einige Versuche über die Einwirkung von Vinylbromid auf Natriummalonsäureester ausgeführt, die jedoch, ähnlich wie die von Wislicenus (Ann. Chem. Pharm.

3. Tricarballylsäure.

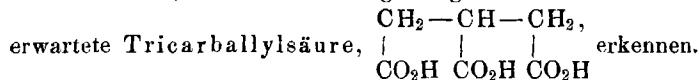
14 g Malonsäureester und 1.9 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol wurden mit 14 g Fumarsäureester versetzt. Unter Erwärmung nahm das Gemisch eine gelblichrothe Farbe an, die nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in ein dunkles Roth übergegangen war. Das darauf mit Wasser abgeschiedene und getrocknete Condensations-



product, ein Propantetracarbonsäureester, $\text{CH} — \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ ging unter
 $\text{CH}_2 — \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$,

einem Druck von 25 mm bei $200^{\circ} — 220^{\circ}$ über. Nach der Verseifung schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen einer Säure aus, die bei 159° schmolz. Aus der Mutterlauge wurden weitere Mengen derselben Säure gewonnen.

Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Wasser lag der Schmelzpunkt der Säure bei $162^{\circ} — 164^{\circ}$. Dieser Schmelzpunkt, die Krystallform der Säure, sowie ihre sonstigen Eigenschaften liessen sie als die



Eine Analyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

0.1769 g Substanz gaben 0.2612 g Kohlensäure und 0.0782 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6$		Gefunden
C	40.90	40.25 pCt.
H	4.54	4.91 »

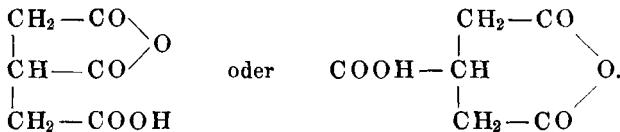
212, 246, 250) mit Vinyljodid und Natracetessigester angestellten, gänzlich erfolglos verliefen und nur die auffallende Beständigkeit des Vinylbromids erwiesen.

Beispielsweise blieb eine Lösung von Natriummalonsäureester in absolutem Alkohol, die mit überschüssigem Vinylbromid versetzt war, 4 Monate im verschlossenen Gefäss stehen. Während dieser Zeit war die ursprüngliche Flüssigkeit zu einer braunrothen, gelatinösen Masse erstarrt, aus der beim Ansäuern mit Schwefelsäure unverändertes Vinylbromid mit Heftigkeit entwich. Die Verseifung des zurückgebliebenen Oeles ergab nichts anderes als Malonsäure.

Andere Versuche wurden mit trockenem, nach Michael's Vorschrift (Journ. f. prakt. Chem. [2], 37, 478) bereitetem Natriummalonsäureester ausgeführt, indem man denselben mit überschüssigem Vinylbromid im Rohr auf 100° , $130 — 140^{\circ}$, schliesslich 8 Stunden auf $170 — 180^{\circ}$ erhielt. Aber auch in diesen Fällen trat keine Reaction ein, vielmehr wurden regelmässig die Componenten unverändert zurückgewonnen. Auch eine theilweise Zersetzung des Vinylbromids war nicht zu bemerken, denn selbst bei dem letzten Versuche herrschte in dem erkalteten Rohre kaum irgend welcher Druck.

Wie bei der Synthese der β -Methylglutarsäure war auch in diesem Falle nur eine Säure entstanden, da die Entstehung von stereochemischen Isomeren wegen Mangels asymmetrischer Kohlenstoffatome ausgeschlossen war.

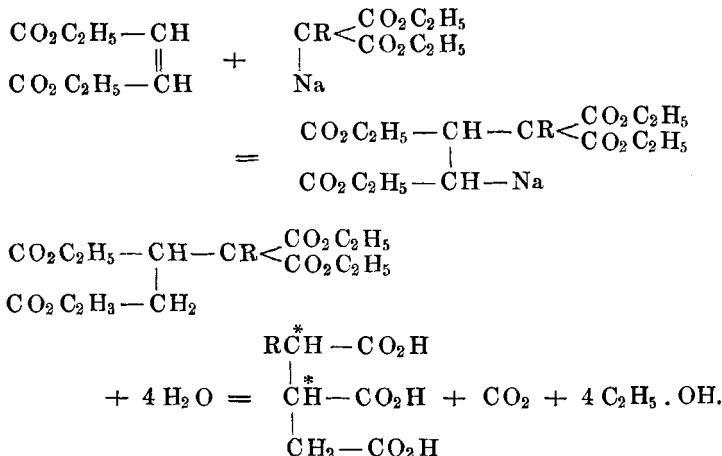
In der früheren Mittheilung¹⁾ wurde angegeben, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Tricarballylsäure eine bei 131° schmelzende Säure entsteht. Kurz darauf theilte W. O. Emery²⁾ mit, dass diese Säure, welche er gleichfalls erhalten hatte, eine Tricarballyl-anhydridsäure sei von der Formel



Wir sind bei der Untersuchung der Säure zu demselben Ergebniss gelangt und können sämmtliche Angaben von Emery bestätigen. Das weitere Studium dieser Säure haben wir mit Rücksicht auf Hrn. Emery's Arbeiten abgebrochen.

4. α -Methyltricarballylsäure (180°).

Lässt man an Stelle von Malonsäureester monoalkylirte Malonsäureester auf Fumarsäureester einwirken, so ist die Entstehung von Monoalkyltricarballylsäuren zu erwarten, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen und daher der Theorie nach in verschiedenen stereochemisch isomsren Modificationen auftreten können:



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 311.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 596.

Die Versuche wurden zunächst mit Methylmalonsäureester angestellt. Da die Siedepunkte von Malonester und Methylmalonester sehr nahe bei einander liegen, wurde die Reinheit des angewandten Methylmalonester durch eine Analyse festgestellt.

0.2254 g Substanz gaben 0.4546 g Kohlensäure und 0.1700 g Wasser.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden für C ₈ H ₁₄ O ₈
C	52.50	55.17
H	7.50	8.05

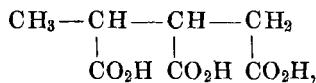
Aequivalente Mengen Methylmalonester, Natrium und Fumarsäureester — der Versuch wurde mehrfach mit sehr verschiedenen Quantitäten wiederholt — wurden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt. Das Gemisch färbte sich anfangs röthlichgelb, bald aber schön dunkelgrün. Sobald die Intensität der grünen Farbe nicht mehr zunahm, konnte die Reaction als beendigt angesehen werden, doch wurde bei Verarbeitung grösserer Mengen (z. B. je 100 g Ester) die Digestion mehrere Stunden fortgesetzt. Auf Zusatz von Wasser und Schwefelsäure verschwand die grüne Farbe, und es schied sich ein schweres, röthlichgelbes Oel aus, das getrocknet und im Vacuum destillirt wurde. Bei einem Druck von 20 mm ging der Tetracarbon-säureester zwischen 190°—210° über, davon die Hauptmenge bei 196°—198°.

Eine Probe des Esters, die bei dieser Temperatur aufgefangen wurde, besass bei 18° das specifische Gewicht:

$$d \frac{18^\circ}{4^\circ} = 1.1158.$$

Die Verseifung des Esters dauerte in der Regel 8 Stunden. Aus der salzauren Flüssigkeit schieden sich meist ohne vorheriges Ein-dunsten im Laufe einer Nacht reichliche Mengen compacter, weisser Krystalle aus, die zu warzenförmigen Gruppen vereinigt waren. Der Schmelzpunkt dieser ersten Krystallisation lag regelmässig zwischen 175° und 180°. Ein- oder mehrmalige Krystallisation aus wenig heissem Wasser erhöhte ihn auf 180°, wo er constant wurde.

Die Analyse (bereits früher mitgetheilt) ergab, dass diese Säure eine methylirte Tricarballylsäure ist, und zwar muss sie ihrer Entstehung nach als α -Methyltricarballylsäure,



bezeichnet werden.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, aus dem sie sich in derben glänzenden Prismen ausscheidet; leicht löslich ferner in Aceton und Alkohol, so gut wie unlöslich dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin. Von viel heissem Aether wird die Säure aufgenommen, kry-

stallisirt aber erst nach nahezu vollständigem Verdunsten des Aethers wieder aus.

Das normale Silbersalz der Säure scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniumsalzes der Säure als schwerer, weisser Niederschlag aus.

0.4015 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.2538 g Silber.

Ber. für $C_7H_7Ag_3O_6$	Gefunden
Ag 63.40	63.21 pCt.

5. α -Methyltricarballylsäure (134°).

Aus den Mutterlaugen der eben beschriebenen Säure schieden sich bei stärkerem Eindunsten weitere Krystallmassen aus. Die Schmelzpunkte der einzelnen bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Fractionen lagen stets bedeutend niedriger als der Schmelzpunkt der zuerst isolirten Methyltricarballylsäure und waren meist wenig scharf. So wurden z. B. Schmelzpunkte beobachtet bei 147°, 133°—140°, 128°—134° u. s. w. Dieser Umstand deutete darauf hin, dass in diesen Producten Gemenge isomerer Säuren vorlägen.

Durch sehr häufig wiederholte Krystallisation aus Wasser gelang es schliesslich, den Rest der bei 180° schmelzenden Säure aus dem Gemisch zu entfernen. Es blieb ein Product vom Schmelzpunkt 133°—138° zurück, welches jedoch stark durch Salmiak¹⁾ verunreinigt war.

Um die niedrig schmelzende Säure von dem Salmiak gänzlich zu befreien, wurde das Gemisch wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgekocht und darauf die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Krystallmasse mehrfach in wenig heissem Aceton gelöst und durch Benzol gefällt.

So gelang es schliesslich, ein völlig salmiakfreies Präparat zu gewinnen, welches scharf und constant bei 134° schmolz.

Eine Analyse zeigte, dass diese Säure, wie zu erwarten war, eine stereochemisch isomere α -Methyltricarballylsäure darstellte.

0.0940 g Substanz gaben 0.1524 g Kohlensäure und 0.0498 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{10}O_6$	Gefunden
C 44.21	44.20 pCt.
H 5.26	5.85 »

Die Zusammensetzung der Säure wurde weiter durch die Analyse ihres Silbersalzes, eines schweren, weissen Pulvers, bestätigt.

¹⁾ Dieser Salmiak, der auch bei der Darstellung anderer Säuren als störendes Nebenproduct aufrat, stammt von dem Cyanessigester, mit dem der käufliche Malonester regelmässig verunreinigt ist. Bei der Verseifung der Condensationsproducte durch Kochen mit Salzsäure wird die Cyangruppe verseift und hierdurch Salmiak gebildet.

0.2562 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1610 g Silber.

Ber. für $C_7H_7Ag_3O_6$

Gefunden

Ag 63.40

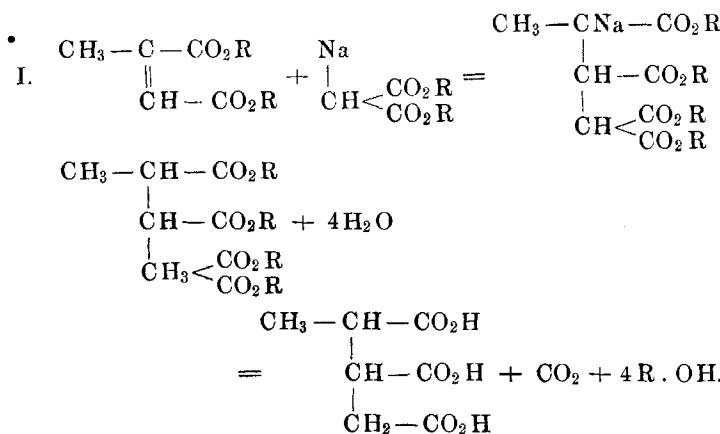
62.84 pCt.

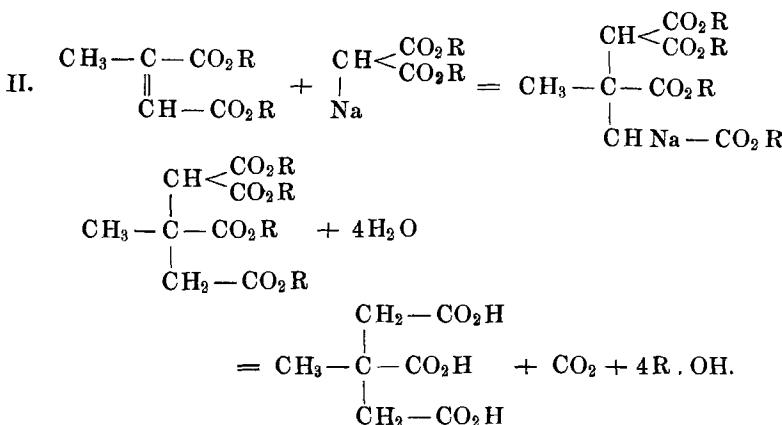
Ausser durch ihren niedrigen Schmelzpunkt unterscheidet sich die in Rede stehende Methyltricarballylsäure von der isomeren Säure (180°) noch durch ihre bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser. Im Uebrigen ähneln sich beide Säuren sehr: beide scheiden sich aus wässriger Lösung in rosettförmig gruppirten Prismen aus, beide geben als freie Säuren mit essigsaurem Blei schwere, weisse Niederschläge; Kupfersulfat fällt aus den Lösungen der Ammoniumsalze hellgrüne, amorphe Kupfersalze aus; mit Eisenchlorid entsteht in der Hitze eine braune, gelatinirende Fällung, mit Chlorbaryum ein weisser Niederschlag.

Um eine Umwandlung der einen Säure in die andere zu erzielen, wurden Proben beider Säuren mit mässig verdünnter Salzsäure 20 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Die hochschmelzende Säure erwies sich nach dieser Behandlung als völlig unverändert; der Schmelzpunkt der niedrigschmelzenden Säure war auf 155° — 160° erhöht worden. Eine Wiederholung des Versuches mit der Säure (134°) ergab dasselbe Resultat. Dieselbe scheint also unter den genannten Bedingungen zum Theil in hochschmelzende Säure verwandelt zu werden. Eine Trennung des Gemisches konnte bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge Materials nicht durchgeführt werden.

6. β -Methyltricarballylsäure.

Gleichfalls eine Methyltricarballylsäure sollte entstehen, wenn man Natriummalonsäureester auf Citraconsäureester einwirken lässt. Die Condensation könnte sich in diesem Falle in zweifacher Weise vollziehen:





Nach Gleichung I würden die eben beschriebenen α -Methyltricarballylsäuren entstehen, während nach Gleichung II eine structur-isomere β -Methyltricarballylsäure gebildet werden würde.

58 g Malonsäureester und 7.9 g Natrium in absolut alkoholischer Lösung wurden mit 65 g Citraconsäureester versetzt. Es trat Farbenänderung, aber nur schwache Erwärmung ein. Nach 4 stündigem Digeriren auf dem Wasserbade war die Masse röthlich braun und schien sich nicht mehr zu verändern. Es wurde ein gelbliches Oel erhalten, welches unter 39 mm Druck bei 220° — 230° überging (Hauptmenge bei 226°). Nach der Verseifung, die in 4 Stunden vollendet war, schieden sich aus der stark concentrirten Flüssigkeit Krystalle aus, die jedoch zum grössten Theil aus Salmiak bestanden. Die Flüssigkeit wurde daher so weit neutralisiert, dass Tropäolinpapier eben noch violett gefärbt wurde, dann im Vacuum zur Trockniss gebracht und der Rückstand erschöpfend mit wasserfreiem Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, der noch beträchtliche Mengen Salmiak enthielt. Der Syrup wurde nun mit heissem Aceton aufgenommen, filtrirt, und da sich Fällung durch Benzol als nicht möglich erwies, im Vacuum sich selbst überlassen. Nach 4 monatlichem Stehen war ein Theil des Syrups zu Krystallen erstarrt, die möglichst vom Syrup befreit und dann mehrfach aus Acetonlösung durch Benzol gefällt wurden.

Auf diese Weise wurde endlich eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche schöne, durchsichtige Krystalle von prismatischem Habitus bildete und constant bei 164° schmolz.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.1416 g Substanz gaben 0.2298 g Kohlensäure und 0.0718 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$	Gefunden
C 44.21	44.28 pCt.
H 5.26	5.63 »

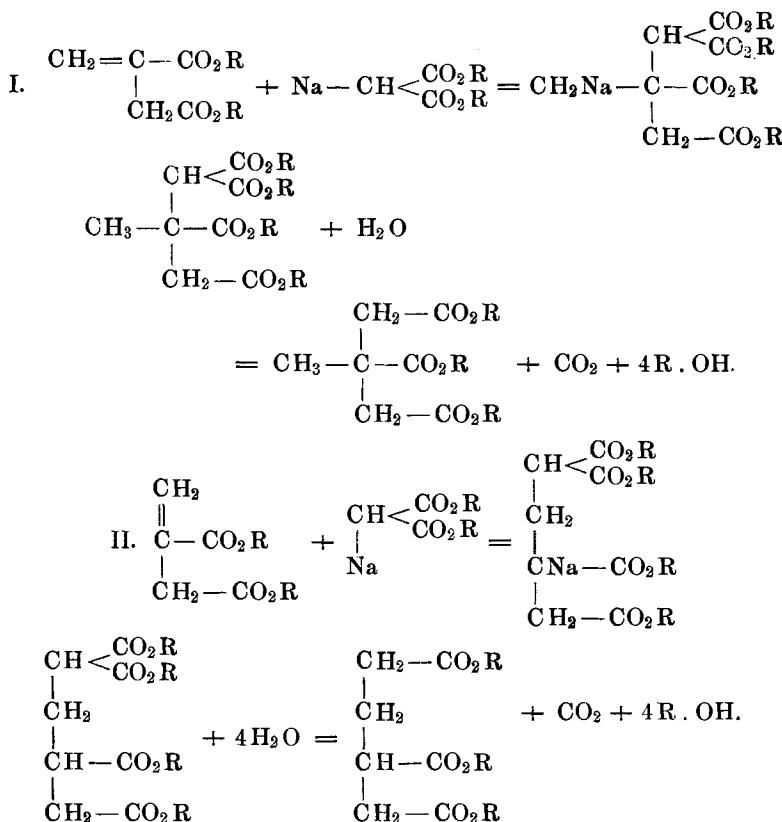
Die Säure besitzt mithin die gleiche Zusammensetzung wie die oben erwähnten Methyltricarballylsäure, da sie aber ihrem Schmelzpunkt und dem Aussehen ihrer Krystalle zufolge verschieden von jenen beiden Säuren ist, so muss sie als β -Methyltricarballylsäure betrachtet werden.

Die Condensation des Citraconsäureesters mit Natriummalonsäure-ester vollzieht sich also nach dem Schema II. Dieser Verlauf der Reaction erschien auch von vornherein wahrscheinlicher, da nach Michael's¹⁾ »positiv-negativem« Satze das Natriumatom des Natriummalonsäureesters sich an das nicht methylirte Kohlenstoffatom des Citraconsäureesters, welches das negativere ist, begeben wird.

7. Butantricarbonsäure.

Im Anschluss an die Versuche mit Citraconsäureester wurde das Verhalten des Itaconsäureesters gegen Natriummalonsäureester studirt.

Wie an den Citraconsäureester, so könnte sich auch an den Itaconsäureester der Natriummalonsäureester in zweifacher Weise anlagern:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], XXXVII, 522.

Im ersten Falle würde die eben beschriebene β -Methyltricarballylsäure entstehen, im letzteren ein Abkömmling des Butans, eine Butantricarbonsäure. Nach der Michael'schen Regel erscheint eine Condensation nach dem ersten Schema jedoch ausgeschlossen, es war daher die Bildung einer Butantricarbonsäure zu erwarten.

Aequivalente Mengen Malonsäureester, Natrium und Itaconsäureester wurden in alkoholischer Lösung vermischt, wobei lebhafte Wärmeentwicklung stattfand. Nach 6 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde aus dem bordeauxrothen Reactionsproduct das Condensationsproduct in Freiheit gesetzt, getrocknet und fractionirt. Bei 37 mm Druck ging der Ester zwischen 200° — 240° über. Nach der Verseifung wurde bis zur schwachen Tropäolinreaction neutralisiert, das Ganze zur Trockniss verdampft und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess einen Syrup, der in Aceton gelöst und im Vacuum der Krystallisation überlassen wurde. Nach etwa einem Monat hatten sich Krystalle abgeschieden, die auf Thon gestrichen und dann in Aceton gelöst wurden. Aus dieser Lösung wurde durch Benzol ein Oel gefällt, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Diese Krystalle wurden abermals auf Thon abgepresst und darauf in heissem Aether gelöst. Im Vacuum schied sich jetzt die Säure in durchsichtigen, gut ausgebildeten, rosettförmig verwachsenen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 116° — 120° lag.

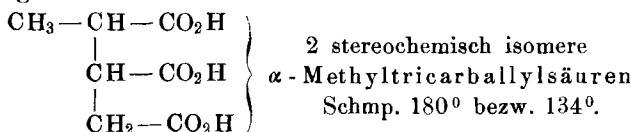
Bei einer Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

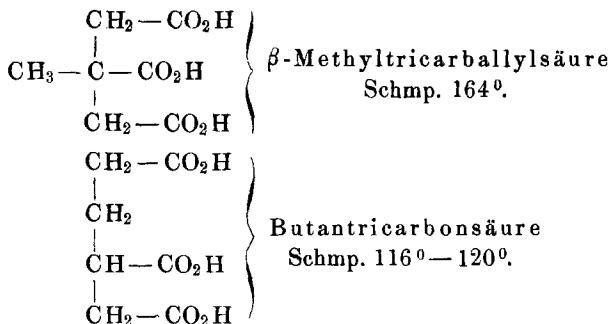
0.1495 g Substanz gaben 0.2500 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{10}O_6$		Gefunden
C	44.21	45.59 pCt.
H	5.26	5.55 »

Die geringe Menge der schliesslich erhaltenen Substanz liess eine weitere Reinigung und Wiederholung der Analyse leider nicht zu. Immerhin lassen die gefundenen Zahlen erkennen, dass die vorliegende Säure die gleiche empirische Zusammensetzung besitzt wie die Methyltricarballylsäuren, während sie mit keiner derselben identisch ist. Man darf sie daher wohl gemäss Schema II als Butantricarbonsäure auffassen.

Durch Einwirkung einerseits von Natriummethylmalonsäureester auf Fumarsäureester, andererseits von Natriummalonsäureester auf Citracon- bzw. Itaconsäureester und folgende Verseifung der Condensationsprodukte entstehen mithin 4 isomere Säuren von der Formel $C_7H_{10}O_6$, die der Uebersicht halber hier noch einmal zusammengestellt sein mögen.





8. Aethyltricarballylsäure.

Die Darstellung der Aethyltricarballylsäure verlief genau so wie die der methylirten Säure. Nur trat mehrfach bei der Digestion der Componenten auf dem Wasserbade keine Grünfärbung ein, sondern die Flüssigkeit blieb rothbraun gefärbt, ohne dass dadurch der Verlauf der Reaction schlechter geworden wäre.

Das Condensationsproduct, ein Tetracarbonsäureester, ging bei einem Druck von 25 mm constant bei $207^\circ - 212^\circ$ über.

Das specifische Gewicht dieses Esters bei 17° ist:

$$d \frac{17^\circ}{4^\circ} = 1.098$$

Nach der Verseifung des Esters mit Salzsäure schieden sich in der Regel aus der Flüssigkeit über Nacht beträchtliche Krystallmassen von wechselnder Reinheit aus. Durch Eindampfen der Mutterlaugen wurden weitere Mengen gewonnen, doch darf man nicht zu stark eindampfen, da sonst die Masse sich in einen dicken Syrup verwandelt, der nur sehr schwierig zur Krystallisation zu bringen ist.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Säure aus wenig Wasser erhält man die Aethyltricarballylsäure in reinem Zustande.

Ausser der bereits mitgetheilten Analyse (I) wurde die Zusammensetzung der Säure noch durch eine zweite Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung festgestellt.

II. 0.1496 g Substanz gaben 0.2563 g Kohlensäure und 0.0832 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 47.06	46.78	46.70 pCt.
H 5.88	6.32	6.18 »

Die Säure ist in reinem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, weniger in concentrirten Säuren. Von siedendem Aether wird sie in reinem Zustande nur schwierig aufgenommen; in Benzol und Ligroin ist sie fast gar nicht löslich.

Die Substanz krystallisiert in kugeligen Aggregaten dünner, glänzender, schiefwinkliger Prismen, die bei $147^\circ - 148^\circ$ schmelzen. Unter

Umständen scheidet sich die Säure bei langsamem Verdunsten wässriger Lösungen in derben Prismen aus, welche krystallwasserhaltig sind, während die erwähnten feinen Krystalle kein Wasser enthalten.

Aus den Mutterlaugen dieser Säure wurden Krystallmassen gewonnen, deren Schmelzpunkt beträchtlich tiefer lag, unscharf bei etwa 120°. Es gelang jedoch selbst durch häufiges Umkristallisiren nicht, aus diesen Producten genügende Mengen einer scharf schmelzenden, einheitlich erscheinenden Säure zu isoliren. Indessen ist nach den bei der Methyltricarballylsäure gemachten Erfahrungen nicht daran zu zweifeln, dass auch in diesem Falle schwer zu trennende Gemische zweier isomerer Aethyltricarballylsäuren vorlagen.

Das Silbersalz der Säure, in der bekannten Weise dargestellt, scheidet sich als voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dasselbe ist gegen Licht wenig beständig, lässt sich jedoch im Dunkeln bei 100° ohne merkliche Zersetzung trocknen.

0.5104 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.3144 g Silber.

Ber. für $C_3H_9Ag_3O_6$	Gefunden
Ag 61.62	61.60 pCt.

Kupfersulfat fällt aus der siedenden Lösung des Ammoniaksalzes der Säure ein grünblaues, amorphes Kupfersalz aus, das in Wasser unlöslich ist.

Das Bleisalz scheidet sich unter denselben Bedingungen als unlöslicher, weisser flockiger Niederschlag aus.

Quecksilberchlorid ruft eine schwach gelblich gefärbte amorphe Fällung hervor.

Setzt man zu einer etwa 10prozentigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure Zinksulfat im Ueberschuss hinzu, so bleibt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur klar, bei längerem Kochen scheidet sich dagegen das Zinksalz der Säure in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers aus. Beim Erkalten der Flüssigkeit löst sich das Salz wieder auf.

Eisenchlorid giebt beim Erwärmen einen braunen, gelatinösen Niederschlag.

Die dreibasische Natur der Säure wurde schliesslich auch durch eine Titrirung derselben mit $1/10$ Normal-Natronlauge festgestellt:

0.1716 g Substanz verbrauchten 25.20 ccm statt berechnet 25.22 ccm.

9. Propyltricarballylsäure.

Das Condensationsproduct von Propylmalonsäureester und Fumarsäureester stellt ein dickflüssiges, farbloses Oel dar, welches unter einem Druck von 16 mm bei 205°—206° siedet.

Das specifische Gewicht dieses Tetracarbonsäureesters beträgt bei 19°:

$$d \frac{19^0}{4^0} = 1.092.$$

Die Verseifung des Esters vollzog sich weniger leicht als die der analogen Verbindungen; auch nach sehr langem Erhitzen (12 bis 15 Stunden) war noch ein geringer Theil unverseiften Oeles vorhanden, von dem schliesslich abfiltrirt wurde.

Die Gewinnung der reinen Propyltricarballylsäure geschah in derselben Weise wie die der Aethylverbindung.

Die Säure krystallisiert aus Wasser bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in derben, glänzenden Prismen, welche Krystallwasser enthalten und unter 100° schmelzen. Bei rascherer Krystallisation scheidet sie sich in kugeligen Aggregaten feiner, wasserfreier Blättchen aus vom Schmelzpunkt 151° — 152° .

In den Mutterlaugen befanden sich niedrig schmelzende Producte, deren völlige Reinigung nicht gelang.

Die Säure ist ausser in Wasser und Alkohol auch in Aether sehr leicht löslich, nur spurenweise in Benzol und Ligroin.

Metallsalze rufen in der Lösung ihres Ammoniumsalzes Niederschläge hervor, die von den entsprechenden der Aethylsäure äusserlich nicht zu unterscheiden sind. Auch diese Säure bildet ein Zinksalz, welches in kaltem Wasser löslicher ist, als in heissem.

Analysirt wurde das Silbersalz, welches ebenfalls der entsprechenden Aethylverbindung gleicht.

0.6732 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.4039 g Silber.

Ber. für $C_9H_{11}Ag_3O_6$	Gefunden
Ag 60.10	60.00 pCt.

10. Isopropyltricarballylsäure.

Der durch Condensation von Isopropylmalonsäureester und Fumarsäureester gebildete Tetracarbonsäureester siedete unter 20 mm Druck bei 205° — 206° . Sein specifisches Gewicht betrug bei 19° :

$$d \frac{19^{\circ}}{4^{\circ}} = 1.085$$

Um nach der Verseifung die Säure zu gewinnen, erwies es sich in diesem Falle als vortheilhaft, die salzaure Lösung in flachen Schalen möglichst rasch auf $1/3$ — $1/2$ ihres Volumens einzudampfen. Es trat hierbei nicht die geringste Verharzung ein, sondern nach Verlauf von einigen Tagen war bei Winterkälte die Flüssigkeit zu einem dicken Brei weisser Krystalle erstarrt. Dieselben wurden scharf abgesaugt, getrocknet und zur Entfernung beigemengten Salmiaks in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein hellgelber Syrup, der in wenigen Tagen vollständig erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses Productes wurde schliesslich die reine Isopropyltricarballylsäure erhalten, welche constant bei 161° — 162° schmolz.

Analysen: I. bereits mitgetheilt.

II. 0.2181 g Substanz gaben 0.3954 g Kohlensäure und 0.1327 g Wasser.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	49.54	48.81	49.45 pCt.
H	6.42	6.62	6.76 ,

Auch die Isopropyltricarballylsäure krystallisiert aus Wasser entweder in kugelförmigen Aggregaten feiner Blättchen oder in derben Prismen, doch wurde ein Krystallwassergehalt bei letzteren nicht beobachtet.

Die Producte der Mutterlaugen verhielten sich wie in den anderen Fällen.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Säure sind die gleichen wie die der Propyltricarballylsäure.

Auch die Salzfällungen sind die nämlichen, nur ist das Zinksalz der Isosäure in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Analyse des Silbersalzes:

0.3340 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.2012 g Silber.

Ber. für C ₉ H ₁₁ Ag ₃ O ₆	Gefunden
Ag 60.10	60.24 pCt.

Soweit genügende Mengen reinen Materials zur Verfügung standen, wurde die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Säuren ermittelt, um zu sehen, ob vielleicht bei den vorliegenden Säuren ähnliche Gesetzmässigkeiten in dieser Beziehung bestehen, wie solche bei den substituirten Bernsteinsäuren festgestellt worden sind.

Die betreffenden Messungen sind von Hrn. Dr. P. Walden ausgeführt worden, dem wir für die freundliche Mittheilung seiner Resultate zu bestem Danke verpflichtet sind.

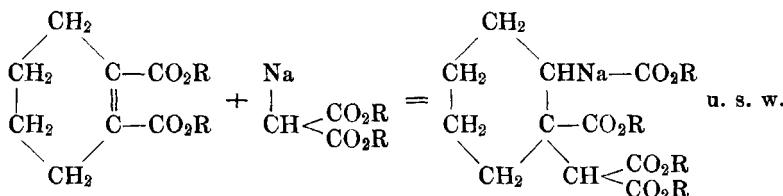
	Schmelzpunkt	Leitfähigkeit
Tricarballylsäure	162°—164°	0.0220
α-Methyltricarballylsäure . . .	180°	0.0313
α-Methyltricarballylsäure . . .	134°	—
β-Methyltricarballylsäure . . .	164°	—
Aethyltricarballylsäure . . .	147°—148°	0.0318
Propyltricarballylsäure . . .	151°—152°	0.0313
Isopropyltricarballylsäure . . .	161°—162°	0.0434.

Falls man aus diesen wenigen Daten einen Schluss ziehen darf, scheint auch bei der dreibasischen Tricarballylsäure der Eintritt von Alkylen die Leitfähigkeit zu erhöhen, wie dies in ausgesprochenem Maasse in der Bernsteinsäurereihe der Fall ist.

Bemerkt sei noch, dass für die mit der Isopropyltricarballylsäure isomere Camphoronsäure Hr. Dr. Walden den niedrigen Werth $K = 0.0183$ fand, wodurch allein schon die Verschiedenheit beider Säuren bewiesen wird.

Zum Schluss sei noch eines Versuches gedacht, welcher mit einer hydrierten Phtalsäure angestellt wurde.

Da v. Baeyer¹⁾ gezeigt hat, dass die hydrierten Phtalsäuren in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den ungesättigten Fettsäuren zeigen, so schien es nicht ausgeschlossen, dass auch derartige Säuren sich mit Natriummalonsäureestern condensiren lassen würden. Am meisten Aussicht auf Erfolg bot der Versuch bei der Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure, welche als Analogon der Citraconsäure betrachtet werden kann:



22 g der nach v. Baeyer's Vorschrift dargestellten Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure wurden in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäure in den Aethylester übergeführt, welcher bei 270° — 272° siedete. Als der Ester zu der entsprechenden Menge Natriummalonester gegeben wurde, war keine Erwärmung bemerkbar, und auch nach 6 stündiger Digestion auf dem Wasserbade erschien das Gemisch unverändert. In der That hatte keine Reaction stattgefunden, denn ohne Schwierigkeit liess sich unveränderter Tetrahydrophthalsäureester (Sdp. 269° — 273°), und aus ihm eine Säure gewinnen, welche sich auf dem Wasserbade in ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 78° verwandelte, d. h. Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure war.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 103; 251, 257; 258, 1, 145.