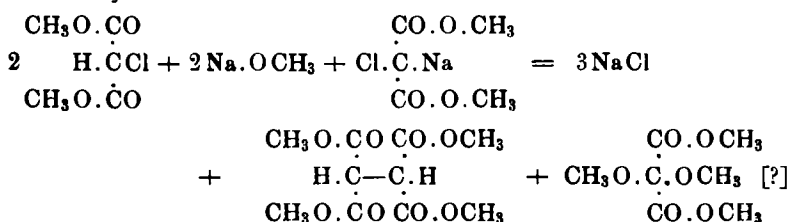


—210°: 1.2 g	220—225°: 1.4 g	235—240°: 0.7 g
210—215°: 1.2 »	225—230°: 1.7 »	240—245°: 0.5 »
215—220°: 1.6 »	230—235°: 0.7 »	

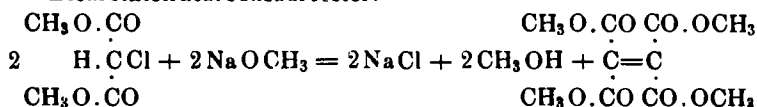
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in der Fraction 215—220° der oben erwähnte und später noch öfter als Zersetzungsproduct der Chloresther aufgefundenen Mesoxalsäuretetramethyläther erhalten war.

Die obigen Vacuumfractionen von 180° erstarrten und stellten Estergemische dar, die zwischen 105—120° schmolzen. Da die Verseifung derselben mit Salzsäure Fumarsäure und Bernsteinsäure (vorwiegend) lieferte, so müssen bei dieser Verkettungsreaction die folgenden Ester entstanden sein:

Acetylentetracarbonsäureester:



Dicarbintetracarbonsäureester:



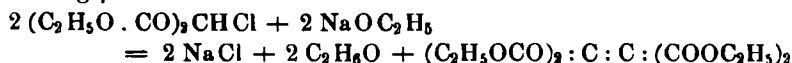
Ähnliche Unterschiede im Verhalten analoger Chlor- und Bromsubstitute, wie sie hier geschildert wurden, werde ich später bei den Umsetzungen der Alkylmalonsäureester noch mittheilen.

### 231. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

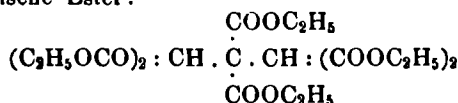
#### IX. Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 27. April.)

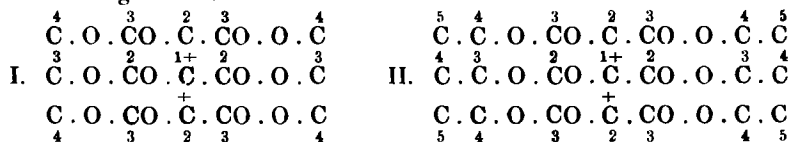
Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob auch in der Aethylreihe statt des erwarteten normalen Verkettungsproductes oder neben demselben:



der sechsbasische Ester:



auftritt, oder ob diese weitere Verkettung nur von den Methoxylgruppen gestattet wird, wie dies aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist. Ferner galt es die Frage zu entscheiden, ob der Unterschied, welcher sich in Bezug auf diese Reaction in der Methyl-esterreihe zwischen Chlor- und Bromderivat gezeigt hatte, auch bei den Aethylestern wiederkehre. Es war nämlich nach meiner dynamischen Hypothese nicht unwahrscheinlich, dass der »räumliche Factor« bei der Combination von sechs Aethylgruppen bereits der ausschlaggebende sein würde, mithin die sonst wohl beobachtbare günstigere Wirkung des Bromderivates gegenüber dem Chlorderivate paralysiren würde, so dass nur die Verkuppelung zweier Malonsäurediäthylester durch doppelte Bindung im Sinne der obigen Gleichung als Verkettungsvorgang in Betracht käme. Diese Voraussicht wurde bestätigt. Wir haben hier also zum ersten Male den grossen Unterschied in der »Fernwirkung« solcher Reste, welche durch Sauerstoff mit den an der Verkettungsstelle liegenden Molekularbestandtheilen verknüpft sind. Besondere Annahmen über die »Valenzwinkel des Sauerstoffatoms« können zur Zeit noch nicht gemacht werden. Nehmen wir daher vorläufig an, die Einschiebung von Sauerstoffatomen ändere die Winkelverhältnisse einer Kohlenstoffkette nicht, schaffe also keine neuen Winkelscheitel, so können wir die bisher durchgeführte Bezifferung der zu vergleichenden Gebilde auch hier anwenden, indem wir die Sauerstoffatome bei der Bezifferung auslassen.



Der nicht entstehende Hexaäthylester (II) zeigt also in Bezug auf die Verkettungsstellen (+) gegenüber dem sich leicht bildenden Hexamethylester (I) in der That mehrfache Besetzung der sonst als »kritisch« erkannten Positionen 1 und 5, und damit ist der Einklang des That-sachenbefundes mit der dynamischen Hypothese veranschaulicht. Auch das Schema I zeigt Collisionen, denn verschiedene mit 3 bezeichnete Kohlenstoffatome z. B. stehen unter sich in den Positionen 1—5. Dementsprechend vermag der Chlorest-er weder in der Methyl- noch in der Aethylreihe die Verkettungswiderstände zu überwinden, wohl aber der Bromester: dieser jedoch nur in der Methylcombination.

#### A. Chlormalonsäurediäthylester und Natriumäthylat.

M. Conrad und M. Guthzeit<sup>1)</sup>, welche die der obigen Gleichung entsprechende Reaction zuerst studirt haben, geben an, dass neben

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 214, 76.

dem Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp.  $56^{\circ}$ ) beträchtliche Oelmengen auftreten, und dass es ihnen nicht gelungen sei, die Bedingungen einer möglichst ergiebigen und sicheren Ausbeute an krystallinischem Ester zu ermitteln. Die Quantität des rohen Oeles betrug nach ihren Erfahrungen manchmal 60 pCt. der theoretischen Menge, oft aber bedeutend weniger. Ob in diesem Oel der sechs-basische Ester enthalten sei, konnte durch Destillation und Verseifung aufgeklärt werden.

100 g Chlormalonsäurediäthylester (Sdp.  $220-223^{\circ}$ ) wurden zu einer noch heissen Lösung von 11.5 g Natrium in 115 g Aethylalkohol gebracht. Unter Bildung einer gelben Verbindung reagierte die Masse nach vierstündigem Kochen am Kühler neutral. Nach dem Scheiden mit Wasser, Ausäthern, Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterblieben 77 g Oel (ber. 82 g), mithin 94 pCt. der theoretischen Menge. Die Verseifung war also in sehr untergeordnetem Betrage eingetreten, so dass sich hier wieder ein neuer Unterschied gegenüber dem am Schlusse der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verhalten des Chlormalonsäuredimethylesters zeigte, wie ich denn überhaupt die Beobachtung gemacht habe, dass alle von mir untersuchten Methylester sich weit leichter als die Äthylester verseiften und zwar auch bei der Verwendung von Salzsäure.

Das Oel liess sich bei 20 mm Druck in folgende Fractionen zerlegen:

—100°: 9.6 g	200—235°: 24.6 g
100—150°: 14.6 »	Rückstand: 6.0 »
150—200°: 15.9 »	Verlust: 6.3 »

Bis  $235^{\circ}$  trat starke Zersetzung auf. Aus der Rectification der beiden ersten Fractionen an der Luft ging hervor, dass der Chlormalonester fast vollständig in Reaction getreten war:

—130°: 2.0 g	170—180°: 0.2 g	220—230°: 3.2 g
130—140°: 2.0 »	180—190°: 0.2 »	230—240°: 3.5 »
140—150°: 1.8 »	190—200°: 0.5 »	240—250°: 1.6 »
150—160°: 0.6 »	200—210°: 1.0 »	Rückstand: 1.5 »
160—170°: 0.5 »	210—220°: 1.6 »	

Aus den im Vacuum zwischen  $150-235^{\circ}$  übergegangenen Antheilen hatten sich in der Kälte 11 g Krystalle abgeschieden. Die öligen Filtrate ergaben bei der Rectification bei 20 mm folgendes Bild:

—120°: 2.0 g	160—170°: 1.3 g	200—210°: 1.6 g
120—130°: 3.0 »	170—180°: 1.1 »	210—220°: 4.0 »
130—140°: 2.1 »	180—190°: 0.8 »	220—230°: 2.4 »
140—150°: 3.1 »	190—200°: 1.2 »	230—240°: 2.6 »
150—160°: 1.8 »		Rückstand: 1.0 »

Die im Eisschrank aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich ebenso wie die zuvor erwähnten als ein Ge-

misch von Dicarbintetracarbonsäureester und Acetylentetracarbonsäureester (letzterer in geringer Menge).

Schliesslich wurden die drei höchst siedenden Fractionen mit Salzsäure verseift. Da hierbei Tricarballylsäure nicht isolirbar war, so dürfte auch der sechsbasische Ester nicht entstanden sein. Die Zwischenfractionen aber müssen wohl nach den sonstigen Erfahrungen als äthoxylirte Verbindungen angesehen werden. Die Verkettungen entsprechen den beim Chlormalonsäuredimethylester am Schlusse der vorhergehenden Abhandlung formulirten.

#### B. Brommalonsäurediäthylester und Natriumäthylat.

Verwendet 120 g Ester (Sdp. 238° bei 770 mm), 11.5 g Natrium, 115 g Aethylalkohol. Nach stürmischer Reaction reagirte die Masse sofort neutral. Die Aufarbeitung geschah wie sub A.

Destillation des Rohöls bei 20 mm:

—100°:	2.4 g
100—150°:	13.6 »
150—200°:	30.9 »
200—270°:	34.7 »

Summa 81.6 g

Zuletzt war in Folge von Zersetzung der Druck gestiegen.

Die Rectification der von den sich absetzenden Krystallen (5 g Schmp. 57°: Dicarbintetracarbonsäureester) getrennten Oele gab bei 20 mm folgende Vertheilung:

—110°:	0.4 »	150—160°:	3.4 »	190—200°:	1.0 »
110—120°:	2.0 »	160—170°:	4.5 »	200—210°:	1.4 »
120—130°:	1.9 »	170—180°:	4.0 »	210—220°:	3.9 »
130—140°:	5.2 »	180—190°:	1.1 »	220—230°:	4.0 »
140—150°:	10.1 »			230—255°:	9.8 »

Aus den letzten drei Fractionen schieden sich nur 2.7 g des ungesättigten vierbasischen Esters aus. Die ölige Mutterlauge lieferte bei der sehr langsam erfolgenden Verseifung mit Salzsäure lediglich Fumarsäure und keine Tricarballylsäure: es war mithin der sechsbasische Ester nicht entstanden. Die Rectification der ersten 7 Fractionen an der Luft (b = 765 mm) ergab bromhaltige Oele:

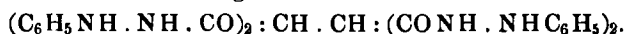
225—230°:	2.1 g	245—250°:	3.7 g
230—235°:	2.0 »	250—255°:	3.5 »
235—240°:	2.3 »	255—260°:	0.5 »
240—245°:	5.1 »	Rückstand:	0.8 »

Neben unangegriffenem Brommalonester dürften daher auch hier äthoxylirte Verbindungen entstanden sein.

Es fiel mir nun auf, dass der bei dieser Reaction entstandene Dicarbintetracarbonsäureester fast garnicht durch Acetylentetracarbonsäureester verunreinigt war, und ich bemühte mich, ein Mittel ausfindig

zu machen, um die Anwesenheit dieser beiden Ester neben einander und namentlich in Combination mit öligen Estern nachweisen zu können.

Es lag nahe, zunächst die Phenylhydrazide zu benutzen, zumal S. Ruhemann<sup>1)</sup> schon den Dicarbintetracarbonsäure-ester mit diesem Agens behandelt hatte und das Phenylhydrazid als eine bei 255° sich zersetzende schwer lösliche Verbindung beschrieb. Ich kann nun mittheilen, dass sowohl aus dem Dicarbintetracarbonsäureester als aus dem Acetylentetracarbonsäure-ester dieselbe Verbindung entsteht:

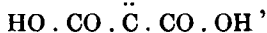
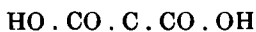


Die gewonnenen Producte erwiesen sich im Zersetzungspunkt (269°), im Verhalten zu Lösungsmitteln (charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in heissem Aceton), ferner in der schon von S. Ruhemann angegebenen Farbenreaction gegenüber concentrirter Schwefelsäure (roth, erwärmt: blau) als identisch. Das Phenylhydrazin wirkt hier also auf den ungesättigten Ester gleichzeitig reducirend. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass reiner Dicarbintetracarbonsäureester (12 g), mit Phenylhydrazin (6 g) behandelt, ausser dem Hydrazid, bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen den gesättigten Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) selbst gab.

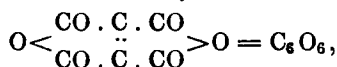
Bei den in den vorstehenden drei Abhandlungen mitgetheilten Versuchen erfreute ich mich wieder der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. H. Tryller.

Im Anschluss an diese Beobachtungen will ich noch in Kürze berichten über die

Dicarbintetracarbon- = Butendisäuredimethylsäure,



welche Hr. M. Siemaszko in meinem Laboratorium dargestellt und näher studirt hat. Mich interessirte hierbei insbesondere die Frage, wie sich diese Säure beim Erhitzen verhalten würde: als disubstituirte Maleïnsäure konnte sie ein Anhydrid liefern:

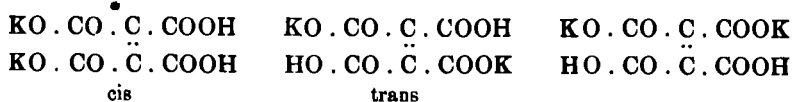


als Derivat der Malonsäure aber Kohlensäure abspalten.

Die Säure wurde gewonnen aus dem von M. Conrad und M. Guthzeit<sup>2)</sup> beschriebenen Verseifungsproduct des Dicarbintetracarbonsäureesters, welchem eine der drei Formeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2357.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 214, 79.



zukommen muss. Die Krystalle erwiesen sich als einheitlich. Sie wurden in fein gepulvertem Zustand in Benzol suspendirt und unter kräftigem Schütteln mittels trockenem Chlorwasserstoff zersetzt. Sodann wurde der Chlorwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt, das Benzol abfiltrirt, der aus Chlorkalium und der neuen Säure bestehende Rückstand mit etwas Benzol gewaschen, abgepresst, fein gepulvert und mit absolutem Aether ausgekocht. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten schneeweiße, kleine, längliche, schiefwinklige, vierseitige Tafeln. Die Ausbeute betrug 82 pCt. der aus dem Kaliumsalz berechneten Menge. Zur Analyse wurde die Substanz aus absolutem Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$ .

Procente: C 35.29, H 1.96.

Gef. » » 35.26, 35.23, » 2.40, 2.35.

Die Säure ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton, ferner in heissem Aether, schwerer löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

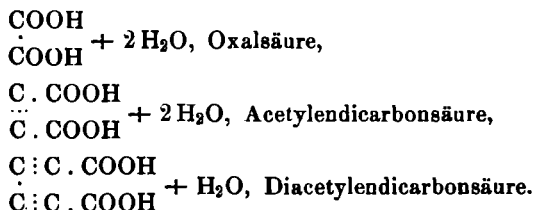
Aus Wasser krystallisirt sie in zu einer Kruste vereinigten längeren und kürzeren, vierseitigen, schiefwinkligen Prismen, welche, an der Luft zu constantem Gewicht getrocknet, Krystallwasser besitzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 31.17, H 3.03.

Gef. » » 31.09, 30.74, » 3.30, 3.25.

In dieser Beziehung erinnert daher diese Säure an die zweibasischen Fettsäuren, welche ausser dem Carboxylhydratwasserstoff keinen Wasserstoff enthalten:



Auch die Salze enthalten Krystallwasser: Das von Conrad und Guthzeit analysirte Calciumsalz:  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{O}_8 + 7\text{H}_2\text{O}$  verliert bei  $120^\circ$  6 Molekeln Wasser. Während das von diesen Forschern beschriebene secundäre Kaliumsalz (s. oben) wasserfrei krystallisirt, bindet das bei der Verseifung zunächst entstehende neutrale Kaliumsalz, welches bei der Neutralisation der alkalischen Verseifungs-

masse mittels Essigsäure ausfiel und mit Alkohol gewaschen wurde, 2 Molekeln Wasser.

Analyse: Ber. für  $K_4C_6O_8 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  9.19.

Gef. bei  $120^\circ$  » » 9.18.

Analyse: Ber. für  $K_4C_6O_8$ .

Procente: K 43.82.

Gef. » » 43.49.

Dieses Salz stellt sechsseitige, regelmässig ausgebildete Tafeln dar, welche beim Erhitzen nicht explodiren, sondern lediglich verkohlen.

Das durch Fällung der Ammoniumsalzlösung der Säure mittels Zinksulfat gewonnene Zinksalz ist gleichfalls wasserhaltig. Nach dem Trocknen im Vacuum ergab sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  ein Gehalt von  $4\frac{1}{2}$  Molekeln Wasser.

Analyse: Ber. für  $Zn_2C_6O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  19.70.

Gef. » » 19.76, 19.58, 19.72.

Das so erhaltene Salz ist nahezu wasserfrei, aber hygroskopisch.

Analyse: Ber. für  $Zn_2C_6O_8$ .

Procente: Zn 39.45, C 21.82.

Gef. » » 38.76, » 21.49. ( $H_2O = 0.86$  pCt.)

Beim Liegen dieses Salzes an der Luft scheint 1 Mol. Wasser gebunden zu werden:

Analyse: Ber. für  $Zn_2C_6O_8 + H_2O$ .

Procente: Zn 37.35, C 20.69,  $H_2O$  5.13.

Gef. » » 37.39, » 20.41, » 5.79.

Während die neutralen Salze gegen Wärme recht beständig sind, zersetzt sich das oben erwähnte secundäre Kaliumsalz schon von  $150^\circ$  an und zwar zunächst unter Abgabe von Kohlensäure und erst später unter Abspaltung von Wasser:

3.002 g gaben im Wasserstoffstrom erhitzt bei

$200^\circ$ : 0.1919 g  $CO_2 = 6.39$  pCt.

$260^\circ$  { 0.3349 » » = 11.15 »

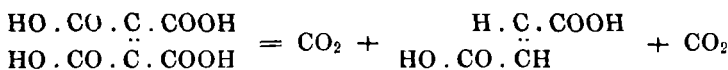
      } 0.0132 »  $H_2O$ .

über  $260^\circ$  } 0.5185 »  $CO_2 = 17.27$  »

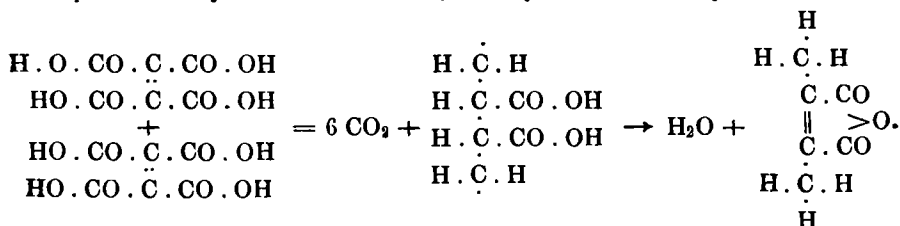
      } 0.0430 »  $H_2O$ .

Würde das Salz zwei Carboxyle verlieren, so hätten 31.43 pCt. Kohlensäure auftreten müssen.

Die freie Säure zersetzt sich im trocknen Zustande bei 163 bis  $164^\circ$  unter Gasentwicklung, und zwar tritt bei langsamem Erhitzen Fumarsäure auf:

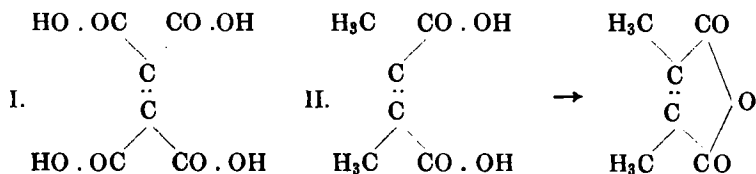


Beim raschen Erhitzen aber und namentlich beim Destilliren der Säure bildet sich neben dunklen, nicht flüchtigen Zersetzungsproducten Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäureanhydrid):



Die Pyrocinchonsäure wurde mit der auf anderem Wege erhaltenen identificirt, u. A. durch die von Hrn. Dr. Doss freundlichst vorgenommene krystallographische Vergleichung.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die neue Säure (I) im Gegensatz zu ihrem Spaltungsproduct, der hypothetischen Dimethylmaleinsäure (II):



keine Neigung zur Anhydrisirung besitzt, sondern sogar noch Wasser bindet. Es ist nicht schwer, dies aus »räumlichen Verhältnissen« zu erklären, doch verzichte ich vorläufig auf die nähere Ausführung dieses Gedankens.

## 232. W. Marckwald: Ueber das Isopipecolin Ladenburg's.

(Eingegangen am 25. April.)

Es ist eine wenig dankbare Aufgabe, an den Schlüssen, zu denen andere auf Grund ihrer experimentellen Arbeiten gelangt sind, Kritik üben zu müssen, und insbesondere peinlich gegenüber einem Forscher von so wohlbegründetem Ruf und umfassendem wissenschaftlichen Verdienst wie Herr Ladenburg. Dass ich unter diesen Umständen sehr geneigt gewesen bin, zunächst den eigenen Ergebnissen zu misstrauen, und jeden Versuch und jeden Schluss aufs Sorgfältigste geprüft habe, bevor ich daraus auf einen Irrthum Ladenburg's schloss, ist selbstverständlich. Ich glaubte aber in meiner Abhandlung<sup>1)</sup> ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 43.