

	Fette Aldehyde in neutraler Lösung	Fette Aldehyde in saurer Lösung
<i>o</i> -Diamine z. B. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}_2$	Hochsiedende Basen von unbekannter Constitution, polymer mit den Aldehydinen. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CR}'$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CR}$ N $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NCH}_2\text{R}$

Genf. Universitätslaboratorium.

274. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

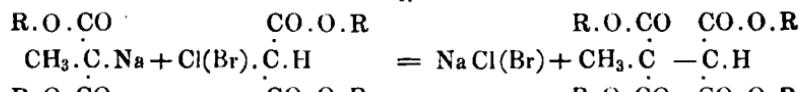
X. Combinationen, welche zu Estern der Methylacetylentetra-carbonsäure (Butansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäure) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

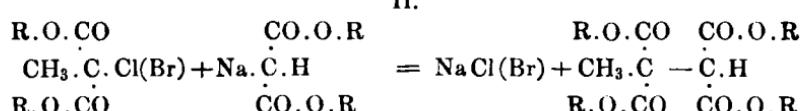
(Eingegangen am 18. Mai.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verkettungsprocesse²⁾ sollten bei normalem Verlauf zu Monomethylacetylentetra-carbonsäureester führen:

I.



II.



Diesen beiden Gleichungen entsprechen vier Combinationen, die zugleich erklären könnten, ob die Chloride wesentlich anders reagirten, als die Bromide. Um ferner zu erfahren, ob bei diesen Reactionen ein Unterschied dadurch bedingt würde, das R entweder mit Methyl oder Aethyl besetzt ist, fügte ich noch zwei der ersten Gleichung entsprechende Versuche in der Methylestergruppe hinzu, welche zuerst beschrieben werden sollen.

¹⁾ Hinsberg und Funcke, diese Berichte 26, 3092.

²⁾ Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte 27, 1493.

1. Natrium methylmalonsäuredimethylester und Chlor malonsäuredimethylester.

Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Methylalkohol, 140 g Methylmalonsäuredimethylester (Siedepunkt 174—176° bei 760 mm), 170 g Chlormalonsäuredimethylester (Siedepunkt 206—208° bei 772 mm).

Neutral nach vierstündigem Kochen. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Zurückbleibende mit Wasser geschieden, das Wasser angeäthert. Aus den gewonnenen Oelen setzten sich 10 g Krystalle vom Schmp. 136° ab. Diese erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_8$.

Procente: C 45.80, H 5.34.

Gef. » » 45.36, » 5.56.

Die Verseifung mit Salzsäure gab Bernsteinsäure. Schmp. 185—187°.

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

Procente: C 40.68. H 5.09

Gef. » » 40.33. » 5.11.

Die ölige Mutterlauge betrug 230 g. Rectification bei 10 mm Druck.

—100°: 123 g	150—200°: 11.5 g	Rückstand 5.0 g
100—150°: 61.5 »	200—225°: 22.0 »	Verlust 7.0 »

Die beiden letzten Fractionen erstarrten. 13.5 g farblose Krystalle konnten abgesogen werden. Der Schmelzpunkt (110°) stieg nach dem Umkristallisiren aus Methylalkohol auf 112°.

Der Analyse nach schien das normale Verkettungsproduct — Methylacetylentetracarbonsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_8$ — nicht vorzuliegen, sondern der ungesättigte Dicarbintetracarbonsäuremethylester, $C_{19}H_{12}O_8$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_8$.

Procente: C 48.18, H 5.80.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.

Gef. » 46.12, » 4.93.

Dass der Schmelzpunkt um 9° niedriger lag, als er für den reinen Ester²⁾ gefunden wurde, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, dass diesen Krystallen noch der zuvor erwähnte Acetylentetracarbonsäureester beigemischt war. Es wurde früher gezeigt, dass ein Gemisch dieser beiden Ester bei 110—115° schmilzt. Durch Verseifung des vorliegenden Präparates mit Salzsäure wurde ein Säuregemisch erhalten, welches bei etwa 190° schmolz. Als dieses zur Vollendung der Kohlensäureabspaltung mit Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde, trat zwar theilweise Verkohlung ein, die braune fluorescirende

¹⁾ Diese Berichte 29, 1279.

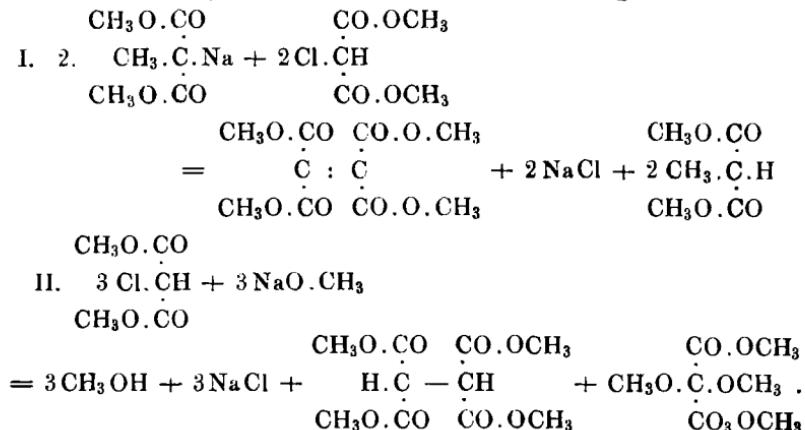
²⁾ Diese Berichte 29, 1283.

Lösung aber gab nach dem Eindampfen einen Rückstand, welcher im Vacuum destillirt werden konnte. Das krystallinisch erstarrende Destillat lieferte, aus heissem Wasser umkrystallisiert, Bernstein-säure, Schmp. 189—190°. Sie konnte nur dem Acetylentetra-carbonsäureester entstammen.

Die ölichen Mutterlaugen der zuletzt erwähnten Esterkristalle wurden bei 10 mm weiter rectifiziert:

-100°:	5.7 g	140-160°:	6.7 g	200-220°:	4.5 g
100-120°:	29.8 g	160-180°:	2.2 g	Rückstand:	2.0 g
120-140°:	18.3 g	180-200°:	7.7 g	Verlust:	5.6 g

Aus den Fractionen von 160° an konnten nur noch 1.2 g Krytalle gewonnen werden (Schmp. $112-120^{\circ}$). Um nun auf den Methylacetylenetracarbonsäuretetramethylester zu prüfen, welcher sich in diesen Fractionen hätte finden müssen, wurden die Oele verseift. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte jedoch nur Fumarsäure (aus Dicarbintetracarbonsäureester) und Bernsteinsäure (aus Acetylentetracarbonsäureester stammend) nachgewiesen werden, daneben wurde ein in Benzol unlöslicher Syrup erhalten, aus dem eine geringe Menge einer gegen 170° schmelzenden Säure isolirt wurde. Monomethylbernsteinsäure (Brenzweinsäure, Schmp. 112°) war dagegen nicht auffindbar. Die ölichen, hochsiedenden Fractionen sind daher als ein Gemisch der erwähnten beiden vierbasischen Ester zu betrachten. Der im Sinne der Structurchemie anomale Verlauf der Reaction entsprach offenbar den beiden Gleichungen:



Zum Nachweis der Richtigkeit dieser Auffassung der Verkettungsprozesse musste auch der nach der Gleichung I regenerierte Methylmalonsäuredimethylester und der in der Gleichung II formulirte Mesoxalsäuretetramethyläther (Dimethoxymalonsäuredimethylester) aufgesucht werden. Die erstere Verbindung musste in dem bei der oben beschriebenen Destillation erhaltenen Vorlauf (123 g; -100°)

enthalten sein. Diese Fraction bestand in der That hauptsächlich aus Methylmalonsäuredimethylester. Die Uebersicht der einzelnen Fractionen zeigt, dass dieser Ester grösstentheils unverändert zurückgewonnen wurde, dass er sich also an den Verkettungen nicht betheiligt hat.

	$b = 780 \text{ mm}:$	
$-165^\circ: 5.7 \text{ g}$	$180-185^\circ: 22.5 \text{ g}$	$200-205^\circ: 2.3 \text{ g}$
$165-170^\circ: 3.6 \text{ »}$	$185-190^\circ: 8.1 \text{ »}$	<u>Rückstand: 1.5 »</u>
$170-175^\circ: 21.0 \text{ »}$	$190-195^\circ: 3.2 \text{ »}$	<u>Verlust: 2.2 »</u>
$175-180^\circ: 50.4 \text{ »}$	$195-200^\circ: 1.5 \text{ »}$	<u>Summa: 123.0 g</u>

Ein anderer Körper war hier offenbar nicht zu suchen. Die Fractionen, welche bei der oben mitgetheilten zweiten Rectification im Vacuum ($b = 10 \text{ mm}$) bis 140° übergegangen waren, sollten von den Ausgangsmaterialien den etwa intact gebliebenen Chlormalonsäuredimethylester (Schmp. $206-208^\circ$ bei 772 m) enthalten. Die Rectification derselben ($b = 775 \text{ mm}$, ergab:

$-190^\circ: 9.0 \text{ g}$	$205-210^\circ: 3.3 \text{ g}$	$225-230^\circ: 2.6 \text{ g}$
$190-195^\circ: 5.5 \text{ »}$	$210-215^\circ: 4.2 \text{ »}$	$230-235^\circ: 1.8 \text{ »}$
$195-200^\circ: 5.8 \text{ »}$	$215-220^\circ: 9.4 \text{ »}$	<u>Rückstand: 1.0 »</u>
$200-205^\circ: 3.3 \text{ »}$	$220-225^\circ: 6.3 \text{ »}$	<u>Verlust: 2.6 »</u>

Alle Fractionen stellten farblose Oele dar. Es war ersichtlicherweise ausser dem Chlorester noch eine andere Verbindung vorhanden. Die Hauptfraction ($215-220^\circ$) enthielt nur sehr wenig Chlor (1.97 pCt.) und gab bei der Analyse Zahlen, die für den gesuchten Mesoxaläther



sprechen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Procente: C 43.75, H 6.25

Gef. » » 43.42, « 6.02

Dieser Befund ist von grossem Interesse, denn er zeigt, dass nicht nur, wie mehrfach beobachtet¹⁾ Mononatriummalonester so reagiren kann, wie Dinatriumester, sondern dass auch Monochlor-malonester Derivate liefern kann, welche eigentlich vom Dichlorester abgeleitet werden müssen.

2. Natriummethylmalonsäuredimethylester und Brommalonsäure-dimethylester.

Verwendet: 23 g Natrium; 230 g Methalkohol; 146 g Methylester; 214 g Bromester (Schmp. $115-118^\circ$ bei 10 mm .) Lebhafte Reaction, sofort neutral. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Scheiden mittels Wasser und Aether bleiben 65.5 g Krystalle. Aus der wässrigen Lösung wurden noch weitere 6 g gewonnen. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkristallisiren aus heissem Methyl-

¹⁾ Diese Berichte 29, 966.

alkohol bei 136°. Bei dem Versuch, den Körper auf seine Einheitlichkeit durch Destillation im Vacuum zu prüfen, ging zwar das Meiste um 200° über, es ergab sich aber kein ausgesprochener Siedepunkt.

Ausser den Krystallen wurden 178 g Rohöl erhalten. Bei 10 mm Druck zerfiel dasselbe in folgende Fractionen:

A) I.	—100°: 85.0 g	III. 150—200°: 42.5 g	Rückstand: 5.0 g
	II. 100—150°: 27.5 »	VI. 200—215°: 8.5 »	Verlust: 9.5 »

Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus regenerirtem **Methylmalonsäureester** ($b = 761 \text{ mm}$):

B)	—165°: 0.1 g	175—180°: 10.8 g	190—195°: 12.6 g
	165—170°: 0.8 »	180—185°: 37.4 »	195—200°: 4.7 »
	170—175°: 2.5 »	185—190°: 15.0 »	Verlust: 1.1 »

Vergleicht man die hier erhaltenen drei Hauptfractionen (175—190°: 63.2 g) mit den oben sub 1) für regenerirten Methylmalonester mittheilten (170—185°: 93.9 g), so ist ersichtlich, dass bei der hier in Rede stehenden Reaction ein grösserer Antheil des in Arbeit genommenen Esters (146 g) anderweitig sich umgesetzt hat, was auf die energischere Wirkung des Broms gegenüber dem Chlor zurückzuführen ist.

Die drei höchstsiedenden Fractionen der Destillation A stellten Oele dar. Sie wurden mit wasserfreiem Aether versetzt. Während Fraction I klar blieb, schieden III und IV Krystalle ab, welche mit den oben beschriebenen identisch waren. Ihre Menge betrug 11 g. Aus den ätherischen Mutterlaugen wurde der Aether abdestillirt und dann der Rückstand im Vacuum rectificirt ($b = 10 \text{ mm}$):

C)	100—120°: 14.6 g	160—180°: 11.5 g	Rückstand: 3.5 g
	120—140°: 7.0 »	180—200°: 14.0 »	Verlust: 2.4 »
	140—160°: 3.0 »	200—215°: 11.5 »	

Durch nochmaliges Behandeln mit Aether wurden noch 1.2 g Krystalle aus den beiden letzten Fractionen gewonnen. Alle Krystalle (im Ganzen 83.7 g) schmolzen bei 136° und erwiesen sich als der früher¹⁾ beschriebene sechsbasische Pentandisäure-2,3,3,4-tetramethylsäurehexamethyleneester.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$.

Procente: C 45.84, H 5.02.

Gef. » » 45.85, 45.62, » 5.16, 5.06.

Die Verseifung mit Salzsäure lieferte Tricarballylsäure, Schmp. 158—159°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$.

Procente: C 40.91, H 4.55

Gef. » » 40.05, » 4.56

Es erübrigत noch nachzuweisen, ob das normale Verkettungsproduct: der Methylacetylentetracarbonsäureester nicht als Nebenproduct entstanden war.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1279.

Zu diesem Behufe wurden die sub C aufgeföhrten Fractionen, welchen die letzten hochsiedenden Anteile (sechsbasischer Ester) durch Fällen mit Aether entzogen waren, noch einmal rectificirt (b = 10 mm):

100—110°: 7.7 g	140—150°: 5.1 g	180—190°: 12.5 g
110—120°: 6.1 »	150—160°: 5.4 »	190—200°: 1.0 »
120—130°: 6.4 »	160—170°: 3.0 »	Rückstand: 1.0 »
130—140°: 3.3 »	170—180°: 8.0 »	Verlust: 1.0 »

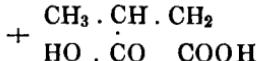
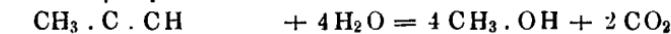
Alle diese Fractionen gaben Bromreaction. Die Verseifung der von 170—200° übergegangenen Anteile (21.5 g) mit Salzsäure (50 ccm conc. Säure, 50 ccm Wasser) war nach zweistündigem Kochen am Kühler beendet. Die wässrige Salzsäure wurde im Vacuum abdestillirt. Der syrupartige Rückstand verwandelte sich auf Benzolzusatz in Krystalle. Diese schmolzen zuerst bei 101° und gaben beim Lösen in Aether und fractionirtem Fällen mit Ligroin (Sdp. 60—70°) reine Brenzweinsäure, Schmp. 112°.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Procente: C 45.56, H 6.06.

Gef. » 45.06, » 5.95.

Der Verlauf der Reaction war also der folgende: Das normale Verkettungsproduct, welches bei der Verseifung Brenzweinsäure liefern muss:



ist entstanden (Gegensatz zur Reaction mit Chloromalonsäuredimethyl-ester), aber nur in geringer Menge. Die Hauptmenge des Methylmalonesters wurde regenerirt, der Brommalonester, soweit er sich nicht an der Verkettung zum normalen Product betheiligt hat, wurde durch Natriummethylat in den sechsbasischen Ester übergeführt, entsprechend der früher mitgetheilten Reaction¹⁾. Der Unterschied zwischen Chlorester und Bromester ist hier also derselbe wie bei der Umsetzung mit Natriummalonester.

Bei den folgenden mit Diäthylestern bewirkten Umsetzungen konnten, falls die normale Verkettung ausblieb, als abnorme Reactionsproducte neben regenerirtem Methylmalonsäurediäthylester (Sdp. 193—196° bei 760 mm) durch Verkettung der halogenhaltigen Reste unter einander folgende »Ausweichproducte« entstehen:

¹⁾ Diese Berichte 29, 1281.

Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5O \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$, Schmp. 76°; Sdp. 186° bei 7 mm. — Dicarbin-tetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5O \cdot CO)_2C : C(COOOC_2H_5)_2$, Schmp. 58°; Sdp. 201° bei 2 mm.

Die Mengen der einzelnen Fraktionsanteile lassen erkennen, in welchem Betrage diese Körper entstanden sind. Das normale Verkettungsproduct:

Methylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester, $(C_2H_5O \cdot CO)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH(COOOC_2H_5)_2$, welches vermutlich ölig ist¹⁾, war in den Mutterlaugen der genannten krystallinischen Ester zu suchen und seine Anwesenheit durch Ueberführung in Brenzweinsäure zu ermitteln.

3) Natrium methylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester.

3.57 g Natrium, 40 g Aethylalkohol, 27 g Methylester, 30.2 g Chlorester reagirten nach 12stündigem Kochen neutral. Ausbeute in Rohester: 39 g, ber. 51 g.

I. Destillation bei 30 mm II. Rectification des Vorlaufs (— 170°) bei 765 mm

—75°: 9.0 g	160—180°: 9.0 g	225—235°: 0.4 g
75—100°: 4.0 »	180—200°: 2.5 »	235—240°: 0.6 »
100—140°: 4.0 »	200—205°: 0.9 »	
140—170°: 2.5 »	205—210°: 1.7 »	
170—200°: 4.5 »	210—220°: 0.25 »	
200—240°: 3.0 »	220—225°: 0.5 »	

Die letzten drei Fractionen der I. Destillation erstarrten und erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester. Der Process war also zum grossen Theil anomal verlaufen (vgl. Versuch 1).

4) Natrium methylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester:

23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 174 g Methylester, 239 g Bromester. Sofort neutral.

I. Destillation des Rohöls bei 10 mm

—100°: 44.5 g	140—150°: 6.4 g	190—200°: 8.6 g
100—110°: 52.3 »	150—160°: 3.6 »	200—210°: 15.0 »
110—120°: 26.0 »	160—170°: 10.0 »	210—220°: 8.3 »
120—130°: 14.7 »	170—180°: 5.0 »	220—270°: 65.9 »
130—140°: 7.9 »	180—190°: 48.5 »	Rückstand: 10.0 »

Von 220° stieg der Druck, da gasförmige Zersetzungspoducte auftraten.

Die Rectification der bis 130° übergegangenen obigen Anteile an der Luft ergab:

—190°: 6 g	200—210°: 33 g	220—230°: 7 g
190—200°: 63 »	210—220°: 18 »	Rückstand 2 »

¹⁾ C. A. Bischoff und C. Rach, Ann. d. Chem. 234, 65.

Hiernach war also über die Hälfte des angewandten Methylmalonesters regeneriert worden.

In den bei der Vacuumdestillation zuvor erhaltenen Antheilen (von 160° an) setzten sich Krystalle ab, deren Menge durch Abkühlen und Ligroinzuß vermehrt werden konute: 10 g aus den Fractionen 180—200°; sie schmolzen bei 71°, nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 76° und erschienen in den charakteristischen langen Nadeln des Acetylentetracarbonsäureesters. Aus den übrigen Fractionen wurden im Ganzen 27.5 g Krystalle gewonnen, die sich als Dicarbintetracarbonsäureester, Schmp. 57°, erwiesen und in den für diesen Ester charakteristischen dicken Prismen auftraten. Die ölichen Mutterlaugen dieser Krystalle wurden sodann noch einer sorgfältigen Fractionirung bei 10 mm unterworfen:

—125°: 7.0 g	165—170°: 1.0 g	210—215°: 7.2 g
125—130°: 1.5 »	170—175°: 3.9 »	215—220°: 2.2 »
130—135°: 1.4 »	175—180°: 9.3 »	220—225°: 6.2 »
135—140°: 3.4 »	180—185°: 7.2 »	225—230°: -- »
140—145°: 2.4 »	185—190°: 13.2 »	230—235°: 0.5 »
145—150°: 3.9 »	190—195°: 2.5 »	235—240°: 0.3 »
150—155°: 2.6 »	195—200°: 3.2 »	240—245°: 0.2 »
155—160°: 3.6 »	200—205°: 6.8 »	245—255°: 6.6 »
160—165°: 1.6 »	205—210°: 6.1 »	255—x: 12.6 »

Aus einzelnen Fractionen wurden nach und nach 5.5 g Krystalle abgeschieden, die sich als ein Gemisch von Dicarbintetracarbonsäureester mit wenig Acetylentetracarbonsäureester erwiesen. Die Abscheidung dieser Ester scheint schliesslich eine vollständige gewesen zu sein, da bei der Verseifung der ölichen Mutterlaugen weder Fumarsäure und Bernsteinsäure resultirte. Die Destillation des durch Verseifung mittels Salzsäure erhaltenen Gemisches lieferte ein Anhydrid, das durch Wasser in die Säure zurückverwandelt wurde. Die Rohsäure wurde mit Benzol gewaschen und zuletzt aus ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt. So konnte Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) isolirt werden, welche bei 112° schmolz.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_4$.

Proc.: C 45.46, H 6.06.

Gef. » » 44.83, » 5.74.

Die normale Verkettung zu Methylacetylentetracarbonsäureester war demnach eingetreten, aber in quantitativ sehr untergeordnetem Betrag.

5) Natriummalonsäurediäthylester und Chlormethylmalonsäurediäthylester. 1.985 g Natrium; 20 g Aethylalkohol, 13.81 g Malonester; 18 g Chlorester (Sdp. 120—130° bei 35 mm; Chlor: 16.43 pCt. statt 17.03)¹⁾.

¹⁾ Vgl. C. A. Bischoff und C. Rach, Ann. d. Chem. 234, 72: Sdp. 226—230° an der Luft.

Nach 60stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Rohester 20 g ber. 29 g (vgl. oben sub 3).

I. Destillation bei 35 mm	II. Rectification des Vorlaufs (-140°) bei 762 mm
-110° : 8 g	160—180°: 2.4 g
110—140°: 2 »	180—200°: 2.1 »
140—170°: 2 »	200—205°: 0.6 »
170—200°: 4 »	205—210°: 0.4 »
200—205°: 1 »	Rückstand: 0.5 »
205—210°: 0.5 »	

Der Chlorester war fast ganz in Reaction getreten. Im Vorlauf dürfte Methylmalonester vorliegen¹⁾. Die aus allen hochsiedenden Fractionen abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Acetylentetracarbonsäureester.

6) Natriummalonsäurediäthylester und Brommethylmalonsäurediäthylester.

Diese schon von S. Ruhemann durchgeföhrte Umsetzung habe ich wiederholt, um Zahlenmaterial für den Vergleich mit dem Chlorester (siehe 5) zu haben. Während der genannte Autor nur das abnorme Verkettungsproduct: Dicarbintetracarbonester neben Methylmalonester isolirte, glaube ich, dass hier (wie bei 4), wenn auch in geringem Betrage, die normale Verkettung eintritt. 3.63 g Natrium, 40 g Alkohol, 25.3 g Malonester, 40 g Brommethylmalonester (Sdp. 135—145° bei 40 mm; Brom 32.56 pCt. statt 31.62)²⁾.

Neutral nach 12stündigem Kochen Rohöl: 45 g, ber. 52.5 g.

I. Destillation bei 50 mm	II. Rectification des Vorlaufs (-180°) bei 760 mm
-110° : 7.0 g	160—180°: 1.1 g
110—140°: 8.0 »	180—200°: 9.6 »
140—180°: 3.0 »	200—205°: 1.0 »
180—220°: 10.5 »	205—210°: 0.5 »
220—250°: 9.5 »	210—220°: 1.4 »
250—255°: 1.0 »	

Die von der I. Destillation herrührende Fraction 180—220°, erstarre zu Dicarbintetracarbonester. Die Mengen der einzelnen Vorlaufsfractionen entsprechen nach der Umrechnung den sub 5) beim Chlorester gewonnenen. Die auch nach monatelangem Stehen dick flüssig gebliebenen Fractionen 220—250° der I. Destillation wurden mit Salzsäure verseift. Aus dem Säuregemisch konnte durch fractionisirtes Auskochen mit Aether, Eindampfen der Lösung, Auskochen des Rückstandes mit Ligroin und Umkristallisiren aus Aceton eine Säure isolirt werden, die zwischen 140 und 145° schmolz und Propenyltricarbonsäure³⁾ zu sein schien.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

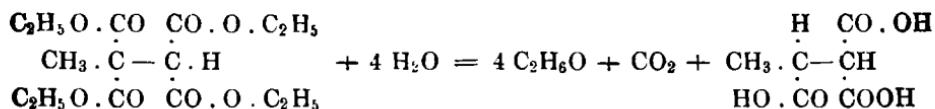
Procente: C 40.91, H 4.55.
Gef. » » 40.33, » 4.73.

¹⁾ S. Ruhemann, diese Berichte 26, 2857

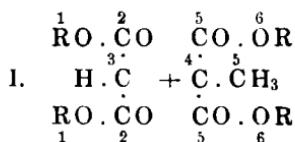
²⁾ l. c.

³⁾ C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 214, 56.

Ihre Bildung deutet auf das normale Verkettungsproduct hin:

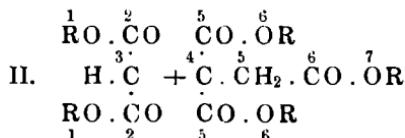


Die beschriebenen Versuche, bei deren Ausführung mich die Herren W. Reebe und Dr. H. Tryller erfolgreich unterstützten, zeigen, dass die in dem Skelett:



vorhandenen Collisionen: 1—5 und 1—6, wie es die dynamische Hypothese voraussehen liess, der Entstehung des normalen Verkettungsproductes Schwierigkeiten bereiten. Letztere sind relativ am grössten, wenn die kritischen Positionen 1—6 von Aethyl eingenommen werden und wenn es sich um die Bildung von Chlornatrium handelt. Ich werde später Veranlassung haben, den räumlichen Einfluss von dem in der Position 5 befindlichen Methyl mit demjenigen von Aethyl und von $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$ zu vergleichen.

Würde der räumliche Einfluss auf den Verlauf dieser Verkettungsreactionen, wie V. Meyer¹⁾ bei den Veresterungen annimmt, lediglich von der Grösse, nicht aber von der chemischen Natur²⁾ der Radicale abhängen, so müsste die normale Verkettung zu dem Gebilde:



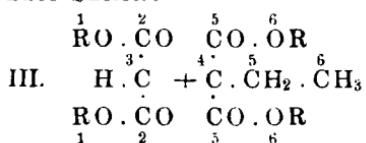
ganz ausbleiben, da sie ja schon für Methyl auf ein Minimum beschränkt ist. Das ist aber, wie ich demnächst zeigen werde, nicht der Fall. Ich halte daher an meiner Ansicht, dass es sich bei diesen sterischen Hindernissen um »Collisionen der Schwingungsbahnen« handelt, fest und halte es nicht für ausgeschlossen, dass die weitere Aufklärung dieses Begriffes, die mir auf experimentellem Weg möglich erscheint, zugleich die Begriffe: Grösse und chemische Natur der Radicale in ein verständliches Verhältniss setzen wird.

Dass das Verkettungsschema II trotz mehrfacher Besetzung von kritischen Positionen (1—5 und 1—6) durch Kohlenstoffatome dyna-

¹⁾ Diese Berichte 29, 840, 842.

²⁾ Vergl. C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte 27, 1495.

misch günstiger ist als Schema I und als das demnächst ja behandelnde, analog gebaute Skelett:



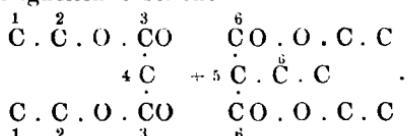
ist eben auf dynamische und nicht auf statische Verhältnisse zurückzuführen. Die in 6 befindliche Gruppe CH_3 (III) beansprucht offenbar mit ihren Schwingungsbahnen andere Raumanteile als die im Schema II in der Position 6 befindliche Gruppe CO und deswegen scheint es mir verfrüht, theoretische Schlüsse allgemeiner Natur aus dem bisher studirten, immerhin noch zu geringen Experimentalmaterial zu ziehen.

275. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XI. Combinationen, welche zu Aethylacetylentetracarbon-säureester (Pentansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureester) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

Der Monoäthylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester wurde von S. Rubemann¹⁾ bei der Combination von Natriummalonsäurediäthylester mit Aethylbrommalonsäurediäthylester nicht erhalten, während ich früher²⁾ aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester ein bei ungefähr 200° ($b = 150 \text{ mm}$) siedendes farbloses Oel gewonnen hatte, welches der Analyse nach der gesuchte Ester zu sein schien. Ich sah mich zur Aufklärung dieser Verhältnisse veranlasst, die folgenden Umsetzungen theils zu wiederholen, theils neu zu studiren und zwar unter besonderer Berücksichtigung der relativen Mengen der einzelnen Fractionen. Denn nur dadurch könnte eruiert werden, ob erstens Unterschiede zwischen der Wirkungsart der Chlor- und Bromsubstitute vorhanden sind und zweitens unter welchen Verhältnissen die »Colloisionen«, welche das zu erzeugende Skelett durch Besetzung der »kritischen Positionen: 1—5 und 1—6« durch Kohlenstoffatome aufweist, Verkettungsschwierigkeiten bereiten:



¹⁾ Diese Berichte 26, 2357.

²⁾ I. c. 17, 2785.