

selben verhält sie sich auch noch in der Beziehung ähnlich, daß ihr leicht lösliches Baryum- oder Ammoniumsalz mit Chlorcalcium erst beim Kochen einen körnig-krystallinischen Niederschlag erzeugt.

Eine eingehendere Prüfung der Identität beider Säuren ist mir wegen Veränderung meiner Stellung nicht mehr möglich gewesen; vielleicht dürfte dies durch Herrn W. Roser geschehen, der hierüber auch schon Mittheilungen gemacht hat *).

19. Isallylentetracarbonsäureester;

von C. A. Bischoff.

Die Darstellung des *Isallylentetracarbonsäureesters* geschah auf folgende Weise: 2,3 g Natrium, in 30 g Alkohol (99 pC.) gelöst, wurden nach dem Erkalten successive mit 16 g Malonsäureester und 12,2 g Monochloressigester versetzt; nachdem neutrale Reaction eingetreten war, wurde eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat, die ebenfalls 2,3 g Na enthielt, hinzugegeben und nach einigem Umschütteln 12,2 g Monochloressigester eingegossen. Die Reaction war durch Wärmeentwicklung bemerkbar, jedoch nicht stürmisch. Durch Erhitzen im Wasserbad wurde dieselbe vollendet, nach ungefähr 2 Stunden trat neutrale Reaction des mit Wasser versetzten Gemisches ein. Der Ester wurde nach dem beim Äthylenyltricarbonsäureester beschriebenen Verfahren isolirt und nach dem Trocknen bei 100° eine Probe desselben destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 290 und 310°, davon der größte Antheil zwischen 294 und 296° über. Da die mit diesem Antheil vorgenommenen Analysen den Werth für

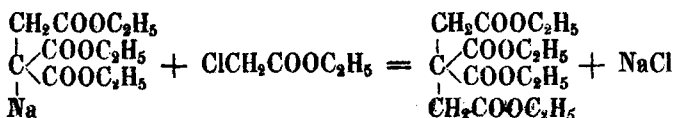
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **15**, 29.

Kohlenstoff, der sich aus der Formel des erwarteten vierbasischen Esters berechnete, nicht ergaben (es wurde wiederholt 1 pC. zu wenig gefunden), wurde die übrige Menge des Esters im luftverdünnten Raum destillirt. Hierbei ging der größte Theil zwischen 199 und 201° über, unter einem Druck von 20 mm.

0,2204 g gaben 0,1447 H₂O und 0,4344 CO₂.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₄ O ₈	Gefunden
C	54,21	53,73
H	7,23	7,29.

Der *Isallylentetracarbonsäureester*, der im Sinne des Schemas



entsteht, ist ein farbloses Oel ohne charakteristischen Geruch. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser kaum löslich. Unter Atmosphärendruck destillirt es unter geringer Zersetzung (Kohlensäure entweicht) bei 295° (uncorr.), unter 20 mm. Druck bei 200° ohne eine Spur von Zersetzungs- oder Nebenproducten. Das specifische Gewicht des Esters bei 15° ist 1,102 gegen Wasser von der gleichen Temperatur.

Um den Ester zu verseifen wurde er mit Alkohol gemischt und zu einer concentrirten wässrigen Kaliumhydratlösung hinzugegeben. Letztere enthielt das Eineinhalbfache der zur Verseifung nöthigen Menge Aetzkali. Nach kurzem Erwärmen am Rückflusskühler war die Verseifung vollendet: es konnte aus der neutralisirten Masse mit Aether kein Oel mehr ausgezogen werden. Beim Neutralisiren mit Salzsäure war gleichzeitig die völlige Abwesenheit von kohlensaurem Salz constatirt worden.

Die ganze Masse wurde darauf mit Chlorbaryum versetzt, wobei ein ungemein dicker kleisterartiger Niederschlag ent-

stand. Nachdem sich derselbe gut abgesetzt hatte, wurde abgegossen, sodann unter Absaugen filtrirt und ausgewaschen. Das auf dem Filter gebliebene Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure genau zerlegt, so dafs im Filtrat des schwefelsauren Baryums keine Mineralsäure vorhanden war, dann dieses Filtrat eingeeengt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb eine glänzend weisse krystallinische Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und Aether ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die Analysen ergaben :

- I. 0,1564 g bei 100° getrocknet gaben 0,0585 H₂O und 0,2181 CO₂.
 II. 0,1459 g ebenso 0,051 H₂O und 0,2039 CO₂.

	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	38,18	38,02	38,08
H	3,63	4,01	3,88.

Die *Isallylentetracarbonsäure*, HO.CO.CH₂.C(COOH)₂.CH₂.COOH, ist eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich ist und daraus in schönen Prismen krystallisirt. Auch in Alkohol und Aether löst sich die Säure leicht. Sie schmilzt bei 151° C. unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure. Wird das Erhitzen langsam fortgesetzt, so sublimiren lange weisse Nadeln und schliesslich hinterbleibt *Tricarballoylsäure* (s. u.). Die wässrige Lösung der *freien Säure* fällt sofort aus *essigsaurem Blei* eine weisse krystallinische auch im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht lösliche Masse, die sich beim Erhitzen flockig abscheidet; ebenso fällt sie essigsaures *Baryum*; der entstehende Niederschlag ist schleimig und verhält sich beim Erhitzen wie der aus der neutralisirten Säure mit Chlorbaryum erhaltene. Nicht gefällt werden durch die freie Säure *Zinkacetat*, *Kupferacetat* und *Silbernitrat*.

Um die Basicität der Säure mittelst einer titrirten Ammoniaklösung zu bestimmen, wurden 0,1037 g der im Vacuum

bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Lackmustinktur versetzt und mit $\frac{1}{20}$ normal Ammoniak titirt, dabei wurde die indifferente Lackmusfarbe gefunden, als 32,15 ccm Ammoniak, beziehungsweise 31,45 ccm bei einem zweiten Versuch, verbraucht waren. Für die Sättigung von drei Carboxylgruppen berechnen sich 28,2 ccm, für vier 36,9 ccm : die gefundene Anzahl liegt also gerade in der Mitte, so dass Lackmus nicht als Indicator für die vollständige Neutralisation der Säure benutzt werden kann.

Das Verhalten der *wässrigen Ammoniumsalzlösung* zu Metallsalzlösungen ergab folgendes Resultat :

Keine Niederschläge werden erzeugt durch : *Zinksulfat* und *acetat*; durch *Cobaltnitrat*, *Nickelsulfat*, *Mangansulfat*, *Magnesiumsulfat*, *Kaliumaluminiumsulfat*. Dagegen geben *Chlorcalcium*, *Chlorbaryum*, *essigsäures Blei* weisse Fällungen; *Kupfersulfat* erzeugt einen grünen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels und des Ammoniumsalzes löslich ist, beim Erwärmen theilweise körnig krystallinisch wird.

Silbernitrat erzeugt einen weissen Niederschlag, der wieder verschwindet, wenn nicht genügend Fällungsmittel zugesetzt war; ein Ueberschuss des letzteren löst ihn ebenfalls. Auch in heissem Wasser ist er nicht unlöslich. Gegen das Licht ist er nicht empfindlich. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte Zahlen, welche zwischen den für neutrales und einfachsaurer Salz berechneten liegen.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_4Ag_4O_8$	$C_7H_5Ag_3O_8$	
Ag	66,66	59,89	62,52 und 67,7.

Bleisalz. Der durch die freie Säure in einer wässrigen Lösung von Bleiacetat erzeugte Niederschlag ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

- I. 0,1307 g bei 100° getrocknet gaben 0,0896 PbO.
- II. 0,1222 g ebenso 0,0869 PbO.

III. 0,3930 g ebenso 0,364 PbSO₄.

IV. 0,1526 g " 0,0124 H₂O und 0,0747 CO₂.

	Berechnet für C ₇ H ₈ Pb ₂ O ₈	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	12,96	—	—	—	13,35
H	0,92	—	—	—	0,90
Pb	63,88	63,57	63,40	63,83	—

Demnach hat das Salz die Zusammensetzung : C₇H₄Pb₂O₈ + H₂O.

Der Versuch das Krystallwasser zu bestimmen ergab :

0,2122 g bei 100° zu constantem Gewicht getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 170 bis 175° 0,0030 g an Gewicht.

Hieraus berechnet sich :	Gefunden
$\frac{1}{2}$ H ₂ O	1,43
	1,41.

In dem so getrockneten Salz ergab dann eine nochmalige Bleibestimmung :

0,1026 g gaben 0,0788 PbO.

	Berechnet für C ₇ H ₄ Pb ₂ O ₈ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Gefunden
Pb	66,88	66,77.

Zinksalz. — Die mit überschüssigem Zinkcarbonat gekochte Säure gab beim Eindampfen des wässrigen Filtrates einen farblosen Syrup, der zu einer glasig krystallinischen Masse erstarrte.

I. 0,1833 g bei 100° getrocknet hinterliessen 0,0538 ZnO.

II. 0,1198 g ebenso 0,0481 ZnO.

III. 0,2017 g gaben beim Verbrennen 0,0411 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₀ Zn ₂ O ₁₁	Gefunden		
		I.	II.	III.
H	2,49	—	—	2,26
Zn	32,56	32,39	32,22	—.

Die Alkalisalze der Säure waren nur schwierig in analysirbarem Zustand zu erhalten; das *Kaliumsalz* ist in Alkohol unlöslich. Daher wurde die Säure in concentrirt wässriger Lösung mit einer Lösung von essigsauerm Kalium in 96 procentigen Alkohol zusammengebracht; es entstand ein Niederschlag, der mit absolutem Alkohol bis zur Entfernung der

letzten Spuren essigsauren Salzes ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde aus Wasser und verdünntem Alkohol umzukrystallisiren versucht, jedoch ohne Erfolg. Nur im Vacuum unter Alkohol erstarrt das Salz zu weissen warzenartigen Krystallen.

0,1925 g bei 100° getrocknet gaben 0,1358 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5K_3O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$	
K	30,87	30,62.

Die Darstellung der Tricarballylsäure aus der soeben beschriebenen vierbasischen Säure war äusserst einfach. Es genügte, die getrocknete Verbindung in einem Paraffinbad so lange bei ungefähr 170° zu erhitzen, als noch Kohlensäure entwich, um nahezu die berechnete Menge an Tricarballylsäure zu gewinnen.

Die Abspaltung der Kohlensäure begann unter gleichzeitigem Schmelzen der Substanz schon bei 151°; nach einiger Zeit trat ein in Nadeln sublimirender Körper auf, während gleichzeitig ein geringer Wasserbeschlag an den kälteren Theilen des Apparates zu bemerken war. Beim Erkalten des Rückstandes wurde eine aus glänzenden weissen Krystallen bestehende Masse erhalten, die nach dem ersten Umkrystallisiren aus Wasser schon den Schmelzpunkt der Tricarballylsäure, 157 bis 158°, zeigte, denselben bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Wasser beibehielt und durch die Analyse als reine *Tricarballylsäure* sich erwies :

0,1459 g gaben 0,0612 H_2O und 5,2173 CO_2 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8O_6$	
C	40,91	40,62
H	4,55	4,66.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in harten kurzen Prismen, die dasselbe Aussehen zeigen wie die von Miehle *)

*) Diese Annalen 190, 325.

beschriebene Tricarballylsäure, mit welcher ich sie auch bezüglich ihres Verhaltens zu Metallsalzlösungen zu vergleichen im Stande war, da mir Herr Professor Conrad einen Theil der von Miehe selbst seinerzeit im *Würzburger Laboratorium* dargestellten Säure zur Benützung freundlichst überliefs.

Beide Säuren wurden mit Ammoniak neutralisirt und gaben :

Mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* keine Fällungen, auch nicht beim Erwärmen und Zusatz von Ammoniak. Ebenso wenig entstanden Niederschläge mit : *Magnesiumsulfat*, *Mangansulfat*, *Zinksulfat*, *Nickelsulfat*, *Kobaltnitrat* und *Zinkacetat*.

Kupfersulfat fällte nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus beiden einen hellblauen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet nadelförmige Krystalle zeigte.

Bleiacetat gab sofort einen weissen flockigen Niederschlag, der undeutlich krystallinisch und in heissem Wasser nur wenig löslich schien.

Quecksilberchlorid gab einen weissen feinpulverigen Niederschlag.

Silbernitrat fällte weisse Flocken, die undeutlich krystallinische Formen zeigten und beim Erhitzen mit Wasser sich veränderten.

Die Uebereinstimmung beider Säuren bei all' diesen Versuchen läfst es unzweifelhaft erscheinen, dafs *Tricarballylsäure* vorlag, somit auch das Ausgangsmaterial die vierbasische Säure war, als welche dasselbe oben angesprochen wurde.