

bringen sein, da selbige, wie die Versuche von H. Jahn<sup>1)</sup> gezeigt haben, durch erwärmten Zinkstaub quantitativ in Kohlenoxyd übergeht. Uebrigens ist angesichts der complexen Zersetzung, welche die Hauptmenge des Phtalimids erleidet, das Auftreten von Kohlenoxyd und von Ammoniak kein allzusicherer Beweis von der Richtigkeit der aufgestellten Bildungsleichung.

Der Semesterschluss veranlasst mich zu dieser vorläufigen Notiz; an ein genaues Studium der Base ist erst zu denken, wenn die Bedingungen einer besseren Ausbeute, sie beträgt gegenwärtig höchstens  $\frac{1}{2}$  pCt., ermittelt sein werden.

#### 416. Aug. Kekulé: Synthese der Citronensäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor Kurzem haben Grimaux und Adam eine interessante Synthese der Citronensäure veröffentlicht (Bull. soc. chim. 22, 546). Sie geben von dem symmetrischen Dichloraceton aus, führen drei Cyangruppen ein und wandeln diese in Carboxylgruppen um, so dass man sagen kann, die Citronensäure sei als Tricarboxylderivat des Isopropylalkohols dargestellt worden. Schon ehe diese Beobachtungen bekannt gemacht worden waren, hatte ich, unter Mitwirkung meines Assistenten Dr. Anschütz, Versuche begonnen, die, unter Anderem, auch die Synthese der Citronensäure bezwecken. Der von mir eingeschlagene Weg war von dem von Grimaux und Adam befolgten so verschieden, dass mir eine vorläufige Veröffentlichung nicht nöthig schien. Im letzten Heft dieser Berichte hat nun aber G. Andreoni die Mittheilung gemacht, dass auch er mit Versuchen zur Synthese der Citronensäure beschäftigt sei. Er behandelt den Triäthyläther der Aepfelsäure mit Natrium und lässt auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken. Diese Reaction hat mit der von mir angewandten so viel Aehnlichkeit, dass ich es für nöthig halten muss über meine Versuche zu berichten, um mir so das Recht zu wahren auf dem betretenen Wege weiter zu gehen.

Mein Gedankengang war in Kürze folgender: Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in organischen Säuren, resp. deren Aethern, sind, allen Erfahrungen nach, um so leichter durch Natrium vertretbar, je mehr Carboxyl- oder Carbonylgruppen sich in ihrer Nähe befinden. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von Oxysäuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 985.

durch Natrium ersetzbar werden, wenn vorher an die Stelle von Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ein Säureradikal, etwa Acetyl, gebracht wird. Zeigen die Natriumderivate der Aether solcher acetylierter Oxyssäuren dann das Verhalten des Natriumacetessigäthers, resp. des Natriummalonsäureäthers, so muss sich aus Glycolsäure Aepfelsäure, aus Aepfelsäure Citronensäure darstellen lassen, u. s. w.; und man muss durch geeignete Variation der Materialien zahlreiche, den Fruchtsäuren ähnliche organische, Säuren künstlich darstellen können.

Zur experimentellen Prüfung dieser Gedanken haben wir zunächst den Diäthyläther der Acetyläpfelsäure dargestellt, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken lassen. Wir haben den neben Bromnatrium gebildeten Aether bis jetzt nicht rein abgeschieden, sondern das Produkt direkt mit alkoholischem Kali verseift, aus den gebildeten, in Alkohol unlöslichen Salzen ein Bleisalz dargestellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch die so erzeugte Säure ist bis jetzt nicht rein erhalten worden, aber sie zeigt die Kalksalzreaktionen der Citronensäure, so dass ich es für wahrscheinlich halten muss, dass Citronensäure gebildet worden ist.

**417. F. Urech; Reaktionserscheinungen und zeitliche Verhältnisse bei Bromirung von Essigsäureanhydrid, Acetylbromür, Essigsäure-äthyl-, Bernsteinsäureäthyl- und Isobuttersäure-Isobutyl-Ester und Bernsteinsäure <sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 15. August.)

**1. Essigsäureanhydrid und Brom.**

Beim Zusammenmischen beider bei gewöhnlicher Temperatur (1 Molekül auf 1 Molekül) fand weder eine thermische noch sonstige Reaktionserscheinung statt, erst nach einer bestimmten, mehrstündigen Zeitdauer, bei höherer Temperatur viel früher, tritt eine so zu sagen momentane Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, die bei Erreichung ihres Temperaturmaximums annähernd 10 grosse Calorien beträgt auf das molekulare Mischungsgewicht der Formel  $\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{COOCCCH}_3 = 262$  g berechnet; hierbei wurden noch etwa 15 pCt. Brommoleküle unsubstituiert gefunden, mehrere Stunden später weniger, z. B. nach 6 Stunden nur noch 5 pCt. Die Wärmeentwicklung beim Mischen der Reaktionsmasse mit Wasser (600 Moleküle) wurde approximativ

<sup>1)</sup> Ausführlicheren Darlegungen der bisherigen Ergebnisse noch fortzusetzender Untersuchungen über diese von Prof. Hell angeregten Gegenstände ist hier folgende kurze Zusammenstellung entnommen.