

Hieraus ergibt sich, dass das δ -Diamidodiphenyl aus der Reihe der Diphenylbasen zu streichen ist, und man bisher nur 2 Diamidodiphenyle kennt, nämlich das Benzidin (α -Diamidodiphenyl) und das Diphenylin (β -Diamidodiphenyl). Letzteres wird in einigen Lehrbüchern auch als Isodiamidodiphenyl oder auch als Isobenzidin bezeichnet.

Gelegentlich sei hier noch erwähnt, dass wir aus den beiden bekannten Nitroamidodiphenylen auch die Nitrooxydiphenyle dargestellt und mit dem von Latschinoff aus p-Oxydiphenyl erhaltenen gleich zusammengesetzten Körper verglichen haben. Das Paranitroparaoxydiphenyl bildet bei 170° schmelzende Nadeln, das Ortho-nitroparaoxydiphenyl schmilzt bei 138°, während die von Latschinoff dargestellte isomere Substanz den Schmelzpunkt 67° besitzt.

Die Bildung des Paramidoorthoamidodiphenyls aus Hydrazobenzol mit Salzsäure zeigt nun wie die eines Tolidins aus Parazotoluol auf das Deutlichste, dass bei der Umlagerung von Hydrazokörpern die Amidogruppen nicht notwendig in die Parastellung zu der Verbindungsstelle der Benzolkerne treten müssen. Um die bei diesen Umlagerungen herrschenden Gesetze näher zu studiren, ist der Eine von uns — im Einverständnisse mit Hrn. Heumann — beschäftigt, mit Hrn. A. Müller die in Rede stehenden Reaktionen näher und vorzugsweise bei den Azotoluolen, Amidoazotoluolen und Amidoazobenzol zu verfolgen.

121. A. Bischoff und M. Guthzeit: Ueber β -Methyläthylen-tricarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut d. k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

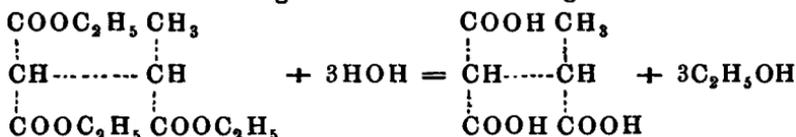
Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns über einen Körper berichtet, der bei Einwirkung von α -Brompropionsäureester auf die Mononatriumverbindung des Malonsäureesters entsteht und demselben den Namen eines Propenyltricarbonsäureesters beigelegt, da seine Bildung ihm die Formel



zuzuerkennen veranlasste. Das weitere Studium dieses Körpers hat uns zu neuen Verbindungen geführt, über die wir hier in Kürze berichten wollen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2161.

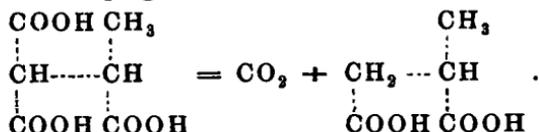
Beim Zusammenbringen mit einer höchst concentrirten, wässrigen Kaliumhydratlösung verseift sich der Ester sehr rasch und es tritt dabei keine Abspaltung einer Carboxylgruppe ein. Aus dem Kaliumsalz kann die Säure auf verschiedenen Wegen, es empfiehlt sich namentlich das sehr schwer lösliche Baryumsalz zur Isolirung, gewonnen werden. Ihre Entstehung im Sinne der Gleichung:



veranlasst uns ihr den Namen einer β -Methyläthenyltricarbonsäure zu geben, während wir für die aus Aethenyltricarbonsäureester und Einführung von Methyl in den Malonsäurerest zu erhaltende Verbindung den Namen einer α -Methyläthenyltricarbonsäure vorschlagen.

Die β -Methyläthenyltricarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, ist eine weisse, glänzend krystallinische Masse, die in Aether, Alkohol und Wasser leicht löslich ist. Die Ausbeute betrug aus 80 g Malonsäureester 35 g reiner Säure (gef. C = 40.5, H = 4.5; ber. 40.9 bezw. 4.5 pCt.).

Erhitzt man die Verbindung vorsichtig, so schmilzt sie bei 142° zu einem farblosen Oel unter gleichzeitigem Entweichen von Kohlen säurebläschen, wodurch sie sich als Malonsäurederivat charakterisirt. Führt man den Process zu Ende, so gelingt es leicht aus dem Rückstand gewöhnliche Brenzweinsäure vom Schmelzpunkt 112° zu erhalten. Der Vorgang selbst ist leicht zu verstehen.



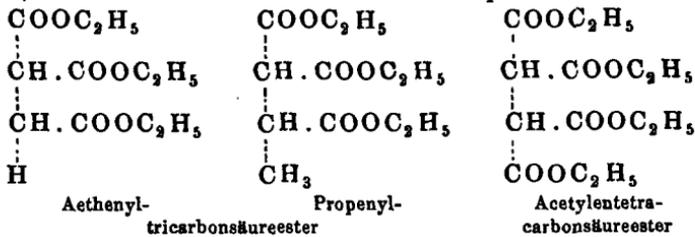
Dieselbe Brenzweinsäure entsteht auch aus dem Propenyltricarbonsäureester beim Kochen mit wässriger Salzsäure und kommt die dabei gewonnene Menge der theoretisch berechneten sehr nahe. So dargestellt ist die Brenzweinsäure nach dem Eindampfen der salzsäuren Lösung nach einmaligem Umkrystallisiren rein (gef. C = 45.4, H = 6.0; ber. 45.5 bezw. 6.1 pCt.).

Durch sein Verhalten gegen verseifende Mittel nahm der beschriebene Propenyltricarbonsäureester eine Mittelstellung zwischen dem Aethenyltricarbonsäureester¹⁾ und dem vor einiger Zeit von dem einen von uns in Gemeinschaft mit M. Conrad²⁾ be-

¹⁾ Diese Berichte XII, 752, XIII, 2161.

²⁾ Diese Berichte XIII, 601, 2162.

beschriebenen Acetylentetracarbonsäureester ein. Diese Beziehungen, die auch aus der Constitution der Körper verständlich sind:



traten nun auch der Einwirkung des Chlors gegenüber zu Tage. — Da demnächst hierüber eine zusammenfassende Publication in Liebig's Annalen erscheinen soll, beschränken wir uns auf die Mittheilung, dass der Propenyltricarbonsäureester bei analoger Behandlung, wie dies seinerzeit¹⁾ vom Aethenyltricarbonsäureester beschrieben wurde, kein Chlor aufnimmt, dass es dagegen gelingt die β -Methyläthenyltricarbonsäure in concentrirter, wässriger Lösung schon bei Zimmertemperatur zu bromiren, und dass dabei unter Gasentwicklung ein Körper von der Zusammensetzung, $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}_4$ (gef. Cu = 27.8, H = 3.4, Br = 38.4; berech. C = 28.4, H = 3.3, Br = 37.9 pCt.).

Demnach liegt eine Monobrombrenzweinsäure vor, die aber in ihrem Verhalten, soweit dasselbe bisher studirt wurde, von den bis jetzt bekannten Monobromsubstitutionsprodukten der Methylbernsteinsäure durchaus verschieden ist. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Wasser und Aether umkrystallisirten Präparates liegt bei 202—204°; bei dieser Temperatur tritt unter Braunfärbung und Gasentwicklung gleichzeitig Zersetzung ein. Die Säure krystallisirt aus Wasser in harten, glänzendweissen Prismen. Ihr Baryumsalz ist in Wasser unlöslich. Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich beim Kochen am Leichtesten unter Abscheidung von Bromsilber. Beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Natriumcarbonat war nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure keine flüchtige Säure abdestillirbar. Die Untersuchung der Reaction beabsichtigen wir mit grössern Mengen fortzusetzen.

Ausser der eben beschriebenen Säure wurde noch ein zweites Produkt der Einwirkung von Brom auf die Propenyltricarbonsäure erhalten. Die Mutterlauge von den monobrombrenzweinsäuren Krystallen wurde mit Aether ausgezogen, der krystallinische Rückstand mit wässrigem Ammoniak neutralisirt, mit Chlorbaryum, zur Entfernung etwa noch bromfreier Propenyltricarbonsäure, versetzt, abfiltrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Hierdurch wurde eine in kaltem Wasser sehr schwer lös-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2163.

liche Säure erhalten, die aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln anschoss und bei der Analyse die Zusammensetzung, $C_4H_5BrO_2$, ergab (gef. C = 28.8, H = 3.1, Br = 48.42; ber. C = 29.1, H = 3.0, Br = 48.48 pCt.).

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 107—109⁰ und scheint die Säure identisch mit der von Michael und Norton¹⁾ beschriebenen α -Bromcrotonsäure zu sein. Sie ist in Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, verflüchtigt sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes und sublimirte im Verbrennungsrohr in langen, weissen Nadeln. Nach dem Behandeln mit Natriumamalgam und Ansäuern mit Salpetersäure trat deutlich der Geruch der Buttersäure auf und dürfte ihr wohl die Formel $CH_3 \cdot CH : CBr \cdot COOH$ zuerkannt werden.

Aschaffenburg, März 1881.

122. M. Conrad: Ueber gechlorte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung wurde über die Darstellung des Monochlormalonsäureesters und seine Verseifung zu Tartronsäure berichtet.²⁾

Hr. Dr. M. Guthzeit hat es übernommen, alkylsubstituirte Chlormalonsäureester darzustellen und genau zu untersuchen.

Bei der Verseifung des gelegentlich schon erwähnten Isobutylchlormalonsäureester erhielt derselbe das Kaliumsalz der Isobutyltartronsäure, welches in das schwer lösliche Calciumsalz übergeführt wurde (Ca 18.73 pCt. gefunden, 18.69 pCt. berechnet für isobutyltartronsaures Calcium).

Da es nicht gut gelingt, die aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure oder auch auf andere Weise dargestellte freie Isobutyltartronsäure rein zu erhalten, so wurde dieselbe durch Erhitzen auf 180⁰ in Kohlensäure und Isobutylhydroxyessigsäure resp. deren Lactid zerlegt, aus welch' letzterem das isobutylhydroxyessigsäure Zink durch Kochen mit Wasser und Zinkcarbonat bereitet wurde. Dasselbe krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen (Zn = 20.15 pCt. gef., 19.88 pCt. berechn.) In 100 Thl. Wasser lösen sich 0.124 Thl. dieses Salzes, während von dem aus Leucin gewonnenen isomeren leucinsäuren Zink nach Waage's Angaben³⁾ sich 0.333 Thl. lösen.

¹⁾ American chemical Journal II, 15.

²⁾ Diese Berichte XIII, 600.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 295.