

91. Wladimir Pawlow: Ueber die Tetrinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bereits bekannt, hat Demarçay aus Methylacetessigester und seinen Homologen eine ganze Reihe von Körpern erhalten, die mit der Tetrinsäure anfangen und deren Bildung und Constitution noch unaufgeklärt sind. Die unten beschriebene Reaction ist ihrer Einfachheit wegen hoffentlich berufen eine nähere Aufklärung des Ueberganges von Methylacetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zur Tetrinsäure Demarçay's, sowie der Natur der letzteren zu gestatten.

Monobrommethylacetessigester, entstanden durch Einwirkung von Brom auf Methylacetessigester in Gegenwart von Wasser (nach Demarçay), wird sorgfältig durch Waschen mit Wasser von Bromwasserstoff befreit, mit CaCl_2 getrocknet und in zugeschmolzenen Röhren auf 100° im Verlaufe von 5—6 Stunden erhitzt. Schon nach einstündigem Erhitzen erstarrt die ganze Masse krystallinisch. doch ist es von Vortheil die Reaction weiter fortzusetzen, da die zwischen den Krystallen enthaltene Flüssigkeit, wie direkte Versuche es bewiesen haben, noch ferner Krystalle abzuschneiden vermag. Die krystallinische Masse, durch Absaugen und Pressen von der Mutterlauge befreit, stellt Tetrinsäure von grosser Reinheit vor. Von den bei dieser Reaction entstehenden Nebenprodukten sind vorläufig constatirt worden: Aethylbromid und Kohlensäure in beträchtlichen Mengen. Was die Ausbeute an Tetrinsäure anbetrifft, so führe ich, in Ermangelung einer einfachen theoretischen Beziehung zwischen Methylacetessigester und Tetrinsäure, folgende durch die Praxis erhaltene Zahlen an: 15 g Methylacetessigester lieferten 7.8 g Säure, während Demarçay aus derselben Quantität nur 2.4 g Tetrinsäure von weit geringerer Reinheit erhielt. Die theoretisch grösstmögliche Ausbeute wäre 9.3 g; in diesem Falle betrüge die von mir erhaltene Ausbeute 83.8 pCt.

Die Vergleichung der von mir dargestellten Säure mit der nach Demarçay bereiteten Tetrinsäure ergab völlige Uebereinstimmung in Eigenschaften und Reactionen. Geprüft wurden: der Schmelzpunkt (189°), der Siedepunkt (262°), das Verhalten zu den Lösungsmitteln, wie kaltes und heisses Wasser, heisser Alkohol, Aether und Chloroform (unlöslich) und die Eisenchloridreaction (violette Färbung). Zur weiteren Identificirung der beiden Säuren wurde noch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid studirt: es entsteht ein Produkt, das mit dem nach Demarçay dargestellten ($\text{C}_4\text{H}_4\text{OCl}_2$) gleiche Siedepunkte (172 — 174°) und gleiche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure hat (violette Färbung, die mit Zusatz von Wasser verschwindet).

Ich behalte mir vor, sowohl die oben angeführte Reaktion und ihre Anwendbarkeit zur Darstellung der Homologe der Tetrinsäure, als auch die hierher bezüglichen Bromderivate des Aethylmethylketons, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Universitätslaboratorium, St. Petersburg: Abtheilung des Herrn Prof. A. Butlerow. Den 8./20. Februar 1883.

92. Br. Radziszewski: Ueber die Synthese der Oxalinbasen.
(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Notiz über Glyoxalin und dessen Homologe (diese Berichte XV, 2706) erwähnte ich, es wäre höchst wahrscheinlich möglich, in gleicher Weise wie Goldschmidt aus Glyoxalin Methylglyoxalin, das sich nach Wallach's Untersuchungen mit dem Oxalmethylin identisch zeigte, erhalten hat, aus den Homologen des Glyoxalins, und ein solches ist in erster Linie, wie ich es schon bewiesen habe das Paraoxalmethylin, das Oxaläthylin zu erhalten. Aus den anderen Homologen wird man alsdann andere Oxaline erhalten können. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Ehe ich jedoch meine in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen in Kürze beschreibe, erlaube mir zu erwähnen, es wäre vielleicht passend, den Namen Glyoxalin für $C_3H_4N_2$ zu behalten, seine Homologe aber $C_4H_6N_2 =$ Glyoxaläthylin (anstatt Paraoxalmethylin); $C_5H_8N_2$ Glyoxalpropylin, weiterhin die Benennung Oxalin auch für die Derivate zu behalten und somit $C_3H_3(CH_3)N_2 =$ Oxalmethylin; $C_3H_3(C_2H_5)N_2 =$ Oxaläthylmethylin; $C_4H_5(CH_3)N_2 =$ Oxalmethyläthylin; $C_4H_5(C_2H_5)N_2 =$ Oxaläthyläthylin u. s. w. zu nennen.

I. Glyoxaläthylin (Paraoxalmethylin) = $C_4H_6N_2$.

Schon früher habe ich gezeigt, dass diese Verbindung alsdann entsteht, wenn man auf eine kalte wässerige Lösung von Glyoxal und Acetaldehyd Ammoniak einwirken lässt. Noch schneller und bequemer gelangt man in nachstehender Weise zum Ziele. Rohes, aus Paroaldehyd erhaltenes Glyoxal löst man in Wasser auf und setzt der Lösung in kleinen Mengen eine wässerige Aldehydammoniaklösung hinzu. Dabei erwärmt sich die Mischung sehr stark, so dass für gehörige Kühlung Sorge zu tragen ist. Bald darauf macht sich starker Aldehydgeruch bemerkbar, dem sich nach einiger Zeit ein stark reizender, höchstwahrscheinlich vom Crotonaldehyd stammender Geruch beigesellt. (Operirt man mit reinem Glyoxal, so tritt dieser stark reizende Nachgeruch ebenfalls auf.) Sobald nun ein weiterer Zusatz