

Sobald in derselben überschüssiges Brom vorhanden ist, wird sie gelb und scheidet alsbald ein lichtgelbes Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit Wasser farblos und bromfrei zurückbleibt, beim Erhitzen mit Kalk reichlich Dämpfe vom Geruch des Pyridins entwickelt und wie die Eigenschaften und Analyse des Silbersalzes zeigten, nichts anderes als Uvitoninsäure ist.

Die von der Uvitoninsäure<sup>1)</sup> getrennte Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Aether entzieht ihr ausserdem ein farbloses, bromhaltiges Oel, welches grösstentheils in Wasser löslich ist. In Lösung geht vielleicht mit etwas Dibromaldehyd verunreinigter Tribromaldehyd, zurück bleibt Bromoform.

Aus der Bildung dieser bromhaltigen Abkömmlinge der Brenztraubensäure geht hervor, dass nur ein Theil derselben in Uvitoninsäure umgewandelt wird, weshalb auch schwer entschieden werden kann, ob das Brom in der gewünschten Weise eingewirkt hat.

Worms a/Rh., den 4. Januar 1884.

### 8. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther und erwähnte am Schluss derselben, dass ich unter anderem mit ähnlichen Versuchen über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther beschäftigt wäre. Ich werde jetzt kurz die Resultate angeben, die ich bei diesen Versuchen bekommen habe.

#### Trimethylen dicarbonsäureäther.

9 g Natrium wurden in 90—100 g absolutem Alkohol gelöst und dann unter Abkühlung mit einem Gemisch von 30 g Malonsäure-

<sup>1)</sup> Versetzt man die Uvitaminsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher die Uvitoninsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden worden ist, mit Brom, so entsteht ein gelber, zusammengebackener, Brom und Stickstoff enthaltender Niederschlag in geringer Menge, welcher beim Erhitzen mit Kalk den Geruch nach Pyridin entwickelt und sich in Ammoniak mit brauner Farbe auflöst. Dem Ameisensäure enthaltenden Filtrat entzieht Aether ein gelbes Oel, welches beim Versuch, es zu destilliren, zunächst Bromoform und Bromal übergehen lässt, sich dann unter Wasser- und nach Dibromaldehyd riechendem Oel-Abspaltung zersetzt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 3136.

äther und 36 g Aethylenbromid versetzt. Es bildet sich sofort eine fast feste wachsartige Masse, welche aber unter beträchtlicher Erwärmung bald wieder flüssig wird. Das Gemisch wird dann in einer Selterswasserflasche 20 Stunden auf 100° erhitzt, wobei es gewöhnlich neutral wird. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein gelbgefärbtes Oel zurück, welches zunächst der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Zwischen 180° und 230° geht etwa die Hälfte über, doch bleibt immer eine sehr beträchtliche Quantität einer dunkelbraunen Masse zurück, welche wahrscheinlich das Produkt der Einwirkung zweier Moleküle Aethylenbromid auf ein Molekül Malonsäureäther ist. Die Fraktion 180—230° wird dann nochmals entweder mit einer Colonne, oder aus einem Fraktionskolben mit sehr langem Halse mehrmals sehr langsam fraktionirt.

Schliesslich bekommt man ein Oel, das constant bei 203—210° übergeht, aber immer noch beträchtliche Mengen von unverändertem Malonsäureäther enthält, welcher auf diesem Wege nicht zu entfernen ist.

Die Trennung der beiden Aether gelang indessen durch Ueberführung des Malonsäureäthers in den hochsiedenden Benzylmalonsäureäther. Zu diesem Zweck wurde zunächst durch die Analyse der Gehalt der Flüssigkeit an Malonsäureäther bestimmt, welcher etwa 15—20 pCt. betrug. Dann wurde zu derselben die nöthige Menge Natrium, um Natriummalonsäureäther zu bilden, hinzugefügt — auf 20 g Oel 0.5 g Natrium in Alkohol gelöst — ferner 2.5 g Benzylchlorid und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war. Das Produkt wird darauf mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen sehr vorsichtig fraktionirt. Es gelingt so den bei 300° siedenden Benzylmalonsäureäther fast vollständig von dem Trimethylendicarbonsäureäther, welcher bei 206—208° siedet, zu trennen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

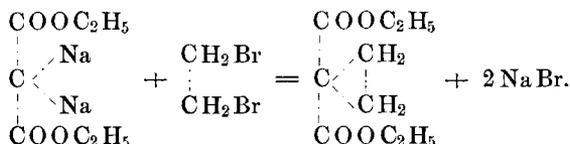
Ber. für	$\begin{array}{c} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C H}_2 \\ \searrow \text{C H}_2 \end{array} \\   \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden	
		I.	II.
C	58.07	57.66	57.90 pCt.
H	7.52	7.82	7.81 »

Eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Hofmann in Anilindampf gab:

Gefunden: D = 6.32

Berechnet: D = 6.43 für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

Es war also Trimethyldicarbonsäureäther. Derselbe entsteht aus Natriummalonsäureäther und Aethylenbromid nach der folgenden Gleichung:



Dieser Aether bildet ein farbloses angenehm etwas nach Malonsäureäther riechendes Oel, was vielleicht davon herrührt, dass die letzten Spuren Malonsäureäther auch nach dem beschriebenen Verfahren sehr schwer zu entfernen sind. Er siedet bei 206—208° bei 720 mm.

### Trimethyldicarbonsäure.

Um die entsprechende Säure zu bekommen wurde der reine Aether mit einem Ueberschuss einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung am Rückflusskühler 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei er vollständig verseift wird.

Die Lösung des Kaliumsalzes wird dann fast zur Trockene eingedampft, um allen Alkohol zu entfernen, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat wird dann mit einem Ueberschuss von Säure versetzt und die Flüssigkeit so lange mit Aether extrahirt, bis eine Probe des ätherischen Auszuges beim Verdunsten keine Säure mehr hinterlässt. Dann wird derselbe mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei man eine farblose, bald krystallinisch erstarrende Flüssigkeit bekommt. Die so erhaltene Krystallmasse wird zur Entfernung von etwas anhaftendem Oel zunächst auf einem Thonteller ausgebreitet und dann in wenig Aether gelöst, woraus beim Verdunsten die Säure sehr schön krystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren bekommt man die Säure rein.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	$  \begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\   \\ \text{COOH} \end{array}  $	
Ber. für		Gefunden
		I.      II.
C	46.15	45.87    45.63 pCt.
H	4.62	4.87    4.76    »

Die Substanz ist also die Dicarbonsäure des Trimethylens. Dieselbe schmilzt bei 140—141° und zersetzt sich langsam bei 160° unter Kohlensäureabspaltung, viel rascher bei 200°. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich, viel leichter als in Aether, daher gelingt es

nur schwer die Säure der wässerigen Lösung mittelst Aether vollständig zu entziehen. Brom wirkt in der Kälte auf die trockene Säure nur sehr langsam ein, beim Erwärmen verschwindet die Farbe, jedoch stets unter Bromwasserstoffentwicklung. Auch die wässrige Lösung der Säure entfärbt Brom nur beim Erwärmen unter Bildung von Bromwasserstoffsäure. Um das Silbersalz darzustellen wurde die reine Säure in einem Ueberschuss von verdünntem Ammoniak gelöst, einige Zeit über Schwefelsäure im vacuo stehen gelassen, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, und dann mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, und ist in Wasser etwas löslich.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab die folgenden Zahlen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_5H_4O_4 Ag_2$	I.	II.
C	17.44	16.95	16.89 pCt.
H	1.16	1.24	1.14 »
Ag	62.79	63.07	62.87 »

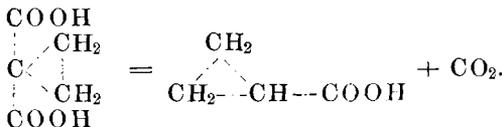
Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz sehr leicht unter Verpuffung, so dass es ausserordentlich schwer zu analysiren ist.

#### Trimethylenmonocarbonsäure.

Erhitzt man Trimethylenedicarbonsäure in einem Oelbade auf  $210^{\circ}$ , so entwickelt sich reichlich Kohlensäure und es destillirt ein farbloses sauer riechendes Oel über unter Zurücklassung eines unbedeutenden Rückstandes. Bei der nachfolgenden Destillation des Destillats geht fast alles bei  $180-195^{\circ}$  über und nach oft wiederholtem, sehr vorsichtigem Fractioniren lässt sich die neue Säure ganz rein erhalten, als eine bei  $188-190^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

Ber. für	Gefunden	
	I.	II.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array}$		
C	55.81	55.67 55.49 pCt.
H	6.98	7.23 7.36 »

Diese Säure entsteht aus der Dicarbonsäure durch die Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



Trimethylenmonocarbonsäure bildet ein farbloses, schwach riechendes Oel, etwas löslich in Wasser. Sie löst sich in Ammoniak leicht

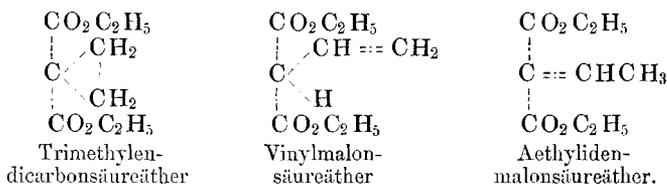
unter Erwärmung auf, und treibt Kohlensäure aus einer Lösung von kohlensaurem Natron aus. Das Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum in Blättchen.

Das Silbersalz wird aus dem Ammoniaksalz auf Zusatz von Silbernitrat als ein weisser, amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag gefällt, der lichtbeständig ist. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

	Ber. für $C_4H_5O_2Ag$	Gefunden
C	24.87	24.59 pCt.
H	2.59	2.72 »
Ag	55.96	55.83 »

Dieses Salz giebt beim vorsichtigen Erhitzen ein leichtflüchtiges Oel ab, unter nur unbedeutender Verkohlung. Wahrscheinlich ist dieses das Anhydrid der Säure, da es beim Kochen mit Wasser eine stark sauer reagirende Flüssigkeit bildet. Brom wirkt auf Trimethylenmonocarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Erhitzen verschwindet die Farbe, aber stets unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung, selbst wenn ein bedeutender Ueberschuss von der Säure vorhanden ist. Es scheint also, dass die Monocarbonsäure sowohl wie die Dicarbonsäure des Trimethylens sich anders verhalten, wie das von Freund (Monatsheft 1882, S. 625) durch die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid erhaltene Trimethylen, welches beim Erhitzen mit Brom gesprengt werden soll unter Regenerirung von Trimethylenbromid.

Im Obigen ist die Annahme gemacht worden, dass das Produkt der Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther ein Trimethylenderivat ist. Die Bestimmung der Dampfdichte ist hierfür kein ausreichender Beweis, da es drei isomere Verbindungen giebt, welche bei dieser Reaktion entstehen könnten, nämlich



Das Verhalten des Aethers und seiner Derivate liefert indessen diesen Beweis in unwiderleglicher Weise. Eine Vinylmalonsäure müsste Brom mit Leichtigkeit addiren, was, wie oben angegeben, nicht der Fall ist. Der Aethyldenmalonsäureäther, welcher durch Umlagerung entstehen könnte, ist ferner schon von Komnenos<sup>1)</sup> darge-

1) Ann. Chem. Pharm. 218, 145.

stellt worden, und zeigt ganz andere Eigenschaften. So gelang es diesem Chemiker z. B. nicht, durch Verseifung des Aethers die Aethy- liden- Di- oder Monocarbonsäure darzustellen. Die Existenz eines Trimethylenringes in den beschriebenen Verbindungen dürfte hierdurch wohl als nachgewiesen erscheinen.

Mit der weiteren Untersuchung der Trimethylen- sowohl wie der Tetramethylen-Derivate bin ich noch beschäftigt. Leider wird es wahr- scheinlich einige Zeit dauern bis ich Versuche zur Isolirung der freien Kohlenwasserstoffe, Tetramethylen und Trimethylen, anstellen kann, da die Darstellung der entsprechenden Monocarbonsäure wegen der geringen Ausbeute sehr mühsam ist.

Zu gleicher Zeit hoffe ich mittelst Propylenbromid, Chloracetyl- chlorid, Chloraceton u. s. w. andere ähnliche Ringschliessungen bewerk- stelligen zu können.

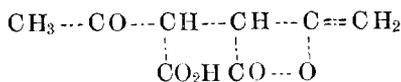
### 9. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoyl- essigsäure.

(Zweite Mittheilung.)<sup>1)</sup>

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wir in der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand eine Reihe von einfachen Derivaten der Benzoylessigsäure beschrieben haben, in denen die vertretbaren Wasserstoffatome dieser Säure durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt sind, wollen wir im Folgenden unsere Beobachtungen über einige complicirtere Abkömmlinge derselben, welche als die aromatischen Repräsentanten der Carbopyrotritorsäure und der Dehydracetsäure angesehen werden können, mittheilen.

Die Benzoylessigsäure eignet sich zum Studium dieser Körper- klasse viel besser als die Acetessigsäure, weil, abgesehen von der grösseren Neigung zum Krystallisiren, welche allen Benzolabkömmlingen eigenthümlich ist, die Beständigkeit der Phenylgruppe den Verlauf der Reaktion klarer zu Tage treten lässt. So hat z. B. Harrow<sup>2)</sup> die Carbopyrotritorsäure in folgender Weise formulirt:



<sup>1)</sup> I. Mittheilung diese Berichte XVI, 2128.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 145.