

Glieder dieser beiden Gruppen, welche sich von demselben Phenol ableiten, in ihrem ganzen Verhalten und namentlich in ihren Farbenreaktionen die grösste Analogie an den Tag legen. Da nun das durch Condensation von Acetessigäther mit Phloroglucin gebildete Dioxy-cumarin, über welches demnächst berichtet werden soll, nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Aesculetin besitzt, so dürfte man zu dem Schlusse berechtigt sein, dass das Aesculetin zu dem Phloroglucin in keiner Beziehung steht. Allem Anscheine nach ist es demnach das dritte, kürzlich von Barth und Schreder¹⁾ dargestellte isomere Trioxybenzol, das Oxyhydrochinon, welches dem Aesculetin zu Grunde liegt, und es soll der Versuch gemacht werden, diese Ansicht durch die Synthese des Aesculetins aus Oxyhydrochinon zu bestätigen.

398. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Dibrombernsteinsäureäther auf Malonsäureäther.

[Mith. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Trimethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 3)²⁾.

Zu einer Lösung von 4 g Natrium in etwa 50 g absolutem Alkohol wurden 14 g Malonsäureäther unter Abkühlung zugegeben, und dann nach und nach eine alkoholische Lösung von 28 g Dibrombernsteinsäureäther hinzugefügt.

Es fand eine lebhafte Reaction statt, so dass es nöthig war nach jedem Zusatz von Bromid gut abzukühlen.

Das stark gelb gefärbte Produkt wurde dann bis zur neutralen Reaction (nach etwa 2 Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen.

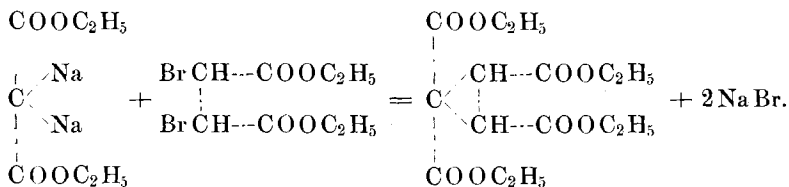
Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein bräunlich gefärbtes Oel zurück, welches zunächst in Vacuum (bei 85 mm) sehr sorgfältig fraktionirt wurde. Bei der ersten Destillation ging etwa die Hälfte zwischen 235—255° über, und schliesslich nach oft wiederholtem Fraktioniren bekam man ein farbloses Oel, welches bei 245—247° (bei 85 mm) constant übergang und folgende Zahlen bei der Analyse gab.

	Ber. für C ₁₅ H ₂₂ O ₈	Gefunden
C	54.54	54.04 pCt.
H	6.67	7.16 »
O	38.79	38.80 »

¹⁾ Monatshefte f. Chem. IV, 176.

²⁾ In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer, diese Berichte XVII, 960.

Es war also Trimethylenetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 3) entstanden nach der folgenden Gleichung:



Derselbe bildet ein sehr dickes farbloses, angenehm riechendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Trimethylenetracarbonsäure (1, 1, 2, 3).

Um diese Säure zu bekommen, wurde der ganz reine Aether mit einem Ueberschuss ziemlich concentrirter Natronlauge etwa 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und schliesslich fast zur Trockne eingedampft. Der etwas bräunlich gefärbte Rückstand wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) angesäuert und mit ganz reinem Aether mehrmals extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers blieb ein fast farbloses sehr dickes Oel zurück, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte.

Die Säure wurde zur Entfernung von Spuren von öligen Substanzen auf einem Thonteller ausgebreitet, nachher mehrmals mit Benzol und Ligroin gewaschen, und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet für		
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \searrow \quad \nearrow \text{CH} \cdots \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \quad \searrow \\ \\ \text{CH} \cdots \text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{COOH} \nearrow \quad \searrow \end{array} $		Gefunden
C	38.53	39.26 pCt.
H	2.75	3.43 »
O	58.72	57.31 »

Es war also Trimethylenetracarbonsäure (1, 1, 2, 3). Dieselbe bildet eine harte farblose krystallinische Masse, welche bei 95—100° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Toluol, und ist eine sehr starke Säure.

Das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser amorpher Niederschlag erhaltene Silbersalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für		
$\begin{array}{c} \text{COOAg} \diagdown \quad \diagup \text{CH} \cdots \text{COOAg} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOAg} \diagup \quad \diagdown \text{CH} \cdots \text{COOAg} \end{array}$		Gefunden
C	13.00	13.31 pCt.
H	0.30	0.78 »
Ag	66.87	66.24 »
O	19.82	19.67 »

Beim Erwärmen zersetzt sich das Silbersalz plötzlich unter bedeutender Gasentwicklung und Hinterlassung von Silber, das mit etwas Kohle gemischt ist.

Eine Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupfersulfat keinen Niederschlag, Baryumchlorid aber fällt das Baryumsalz als weisse gelatinöse Masse, sehr schwer löslich in Wasser.

Das Calciumsalz wird auf Zusatz von Calciumchlorid zu einer verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes nicht gefällt, beim Erwärmen aber scheidet sich das Salz krystallinisch aus, löst sich aber beim Abkühlen fast vollständig wieder auf. Es ist daher viel leichter löslich in kaltem wie in heissem Wasser. Die Analyse des mit heissem Wasser gut gewaschenen und über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Ca}_2 + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
Ca	25.64	25.07	25.12 pCt.
H ₂ O	5.71	5.91	5.91 »

Trimethylen-tricarbon-säure (1, 2, 3).

Erhitzt man Trimethylen-tetracarbon-säure (1, 1, 2, 3) längere Zeit auf 190—200° im Oelbade, so entwickelt sich fortwährend Kohlen-säure und Wasser und es hinterbleibt ein bräunlich gefärbtes Oel, welches beim Erkalten nicht erstarrt.

Um dieses Produkt zu reinigen, wird es in ziemlich concentrirter Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit mit reiner Thierkohle gekocht und filtrirt.

Das fast farblose Filtrat wird dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein fast farbloses Oel, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrte.

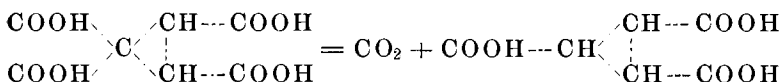
Zur Reinigung wurden die Krystalle zuerst auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich mehrmals mit Benzol und Ligroin gewaschen.

Leider konnte die Säure wegen Mangel an Material nicht umkrystallisirt werden.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab die folgenden Zahlen:

Berechnet für		Gefunden	
	$\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{COOH} \end{array}$	I.	II.
C	41.38	41.59	41.49 pCt.
H	3.45	4.07	3.99 »
O	55.17	54.34	54.52 »

Es hatte sich also die Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) gebildet nach folgender Gleichung:



Diese Säure schmilzt bei etwa 145—150°.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich; in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform dagegen schwer löslich, und konnte nur aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol beim Verdunsten krystallinisch erhalten werden.

Beim Erhitzen weicht zuerst Wasser, dann verkohlt die Säure zum Theil, und es destillirt eine kleine Quantität eines farblosen Oeles ab, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. — Das Sublimat ist schwer löslich in Aether und also wahrscheinlich das Anhydrid der Säure.

Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniaksalz durch Fällern mit Silbernitrat als weisser, körniger Niederschlag erhalten, und gab nach dem Auswaschen und Trocknen bei 130° die folgenden Zahlen:

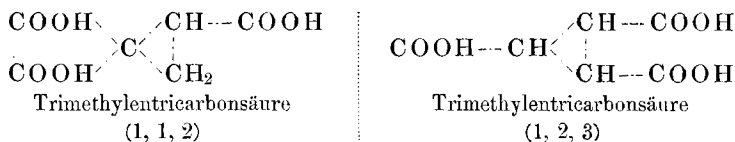
Berechnet für C ₆ H ₃ O ₆ Ag ₃		Gefunden	
C	14.54	14.93	pCt.
H	0.61	1.02	»
Ag	65.46	65.06	»
O	19.39	18.99	»

Das Silbersalz verpufft nicht beim Erhitzen.

Kupfervitriol giebt mit einer Lösung des Ammoniaksalzes einen sehr schönen hellgrünen Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Baryumchlorid und Bleiacetat geben weisse, sehr schwer lösliche

Niederschläge. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu dem Ammoniaksalz fällt kein Salz aus, beim gelinden Erwärmen aber wird es krystallinisch abgeschieden. Dieses Salz ist viel leichter löslich in kaltem Wasser, wie das Calciumsalz der Tetracarbonsäure, scheint aber in kochendem Wasser fast unlöslich zu sein.

Diese Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ist isomer mit der von Conrad & Guthzeit (diese Berichte XVII, 1186) durch die Einwirkung von α - β -Dibrompropionsäureäther auf Malonsäureäther erhaltene Trimethylentricarbonsäure (1, 1, 2), wie aus den folgenden Constitutionsformeln ersichtlich:



Sie ist ferner isomer mit der Akonitsäure, Carboxylglutaconsäure u. s. w., und vielleicht identisch mit der von Baeyer (Annalen 135, 206) durch die Einwirkung von Natrium auf Bromessigäther erhaltenen Aceconitsäure).

Die Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ist deswegen von Interesse, weil sie das Derivat des Trimethylens ist, welches der Hydromellithsäure des Benzols entspricht.

Bemerkenswerth ist es, dass die Hydromellithsäure gleich der Trimethylentricarbonsäure (1, 2, 3) ein Calciumsalz giebt, welches in heissem Wasser viel schwerer löslich ist als in kaltem.

In Folgendem sind die bisher dargestellten Tri- und Tetramethylen-derivate tabellarisch zusammengestellt:

Formel	N a m e n	Schmelzpunkt	Siedepunkt (bei 720 mm)	Siedepunkt des Aethers (bei 720 mm)
$\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$	Acetylmethyltrimethylen- carbonsäure (1, 2, 1)	flüssig	—	210—215 ^o
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Acetyltetramethylen	flüssig	109—110 ^o (?)	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Benzoyltetramethylen	flüssig	258—260 ^o	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Acetyltetramethylen- bonsäure (1, 1)	115 ^o	—	224—225 ^o
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Benzoyltetramethylen- bonsäure (1, 1)	aus Aether 142—144 ^o aus Wasser 149—150 ^o	—	Schmelzpunkt 59—60 ^o
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Tetramethylen-carbonsäure	flüssig	193—195 ^o	151—151.5 ^o
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Tetramethylen-dicarbon- säure (1, 1)	154—156 ^o	—	223—225 ^o
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	Acetyltetramethylen	flüssig	112—113 ^o	—

Formel	Namen	Schmelzpunkt	Siedepunkt (bei 720 mm)	Siedepunkt des Aethers (bei 720 mm)
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \end{array} $	Benzoyltrimethylen	flüssig	239—239,5 ⁰	—
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Acetyltrimethylen- säure (1, 1)	flüssig	—	197—200 ⁰
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Benzoyltrimethylen- säure (1, 1)	148—149 ⁰	—	280—283 ⁰
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \end{array} $	Trimethylenmonocarbon- säure	flüssig	188—190 ⁰	—
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Trimethylen- dicarbonsäure (1, 1)	140—141 ⁰	—	206—208 ⁰
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Trimethylen- dicarbonsäure (1, 2)	137 ⁰	—	—
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Trimethylen- tricarbonsäure (1, 1, 2)	184 ⁰	—	276 ⁰ (bei 760 mm)
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Trimethylen- tricarbonsäure (1, 2, 3)	145—150 ⁰	—	—
$ \begin{array}{c} \text{COOH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} $	Trimethylen- tetracarbonsäure (1, 1, 2, 3)	95—100 ⁰	—	245—247 ⁰ (bei 85 mm)

*) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1185.