

in der Wirkung der Blausäure. Wird der Syrup längere Zeit mit concentrirter Blausäure bei 50 bis 60° digerirt und dann die Masse nach dem von Kiliari ausgearbeiteten Verfahren verseift, so entstehen zwei Oxysäuren, welche durch die Barytsalze getrennt werden können. Die eine derselben hat die grösste Aehnlichkeit mit der Erythroglucinsäure, die andere ist höchst wahrscheinlich die noch unbekannte Trioxyisobuttersäure. Wir werden aber diese Verbindungen sowie über die Verzuckerung der Glycerose bald nähere Mittheilung machen.

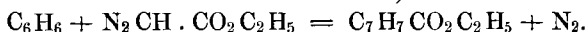
Schliesslich sagen wir Herrn Dr. Rahneufürer, welcher uns bei diesen Versuchen unterstützt hat, besten Dank.

#### 487. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

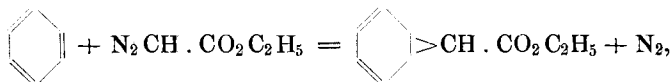
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

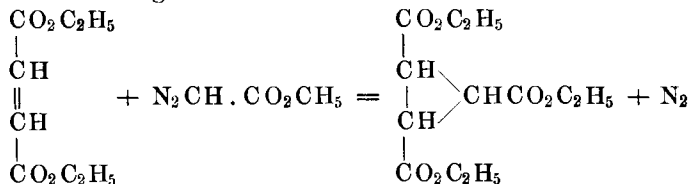
Diazoessigäther vereinigt sich beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffaustritt<sup>1)</sup> z. B.:



Die hierdurch entstehenden stickstofffreien Säureäther sind gänzlich verschieden von den erwarteten Verbindungen, z. B. der Körper  $\text{C}_7\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  von Phenylessigäther, und besitzen eine noch nicht aufgeklärte Constitution. Wenn die Vermuthung richtig war, dass durch Lösen einer doppelten Bindung im Benzolkern die Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit dem Essigsäurerest ( $\text{CHCOOH}$ )<sup>2)</sup> zu Stande kommt



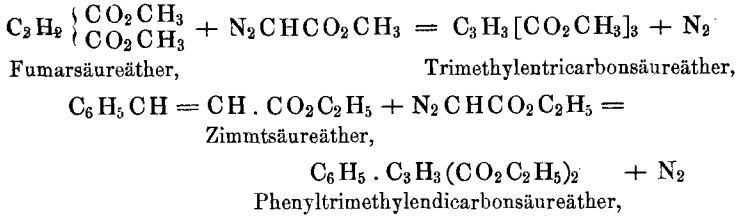
musste Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren ebenfalls einwirken und zwar z. B. aus Diazoessigäther und Fumarsäureäther nach der Gleichung



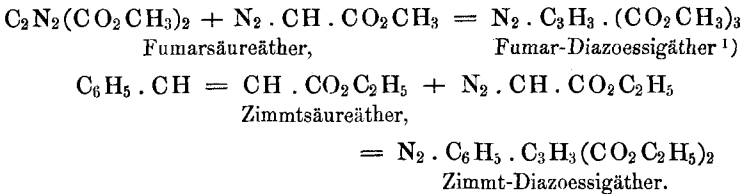
<sup>1)</sup> E. Buchner und Th. Curtius, diese Berichte XVIII, 2377.

aller Wahrscheinlichkeit nach Trimethylentricarbonsäureäther entstehen.

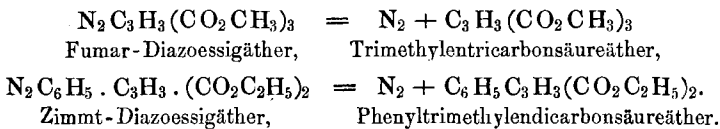
Auf Veranlassung von Hrn. Th. Curtius habe ich diese Reaction letzthin studirt. Es ergab sich, dass die ungesättigten Säuren nicht nur in der erwarteten Weise unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigäther in äquimolecularen Verhältnissen zusammentreten:



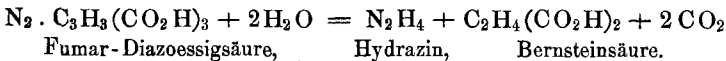
sondern dass auch die zunächststehenden, stickstoffhaltigen Additionsproducte von ungesättigtem Säureäther und Diazoessigäther beständige, wohl charakterisirte Körper bilden:



Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther zerfallen beim Destilliren glatt in Stickstoff und die obengenannten Derivate des Trimethylens:

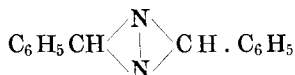


Durch Erhitzen mit Mineralsäuren dagegen geben diese Additionsproducte ihren Stickstoff unter Wasseraufnahme und Kohlensäureentwicklung als Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$  ab. Aus Fumar-Diazoessigäther entsteht nebenbei eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt  $180^\circ$  zeigte, also wahrscheinlich Bernsteinsäure. Sollte sich dies bestätigen, so würde die Zersetzung der Fumar-Diazoessigsäure durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

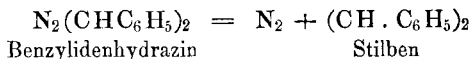


<sup>1)</sup> Diese empirischen Bezeichnungen mögen hier vorläufig gebraucht werden.

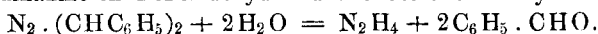
Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther verhalten sich demnach vollkommen wie die jüngst von Curtius und Jay<sup>1)</sup> entdeckten Condensationsproducte des Diamids mit aromatischen Aldehyden. Benzylidenhydrazin  $N_2[CH \cdot C_6H_5]_2$ , welches die Constitution



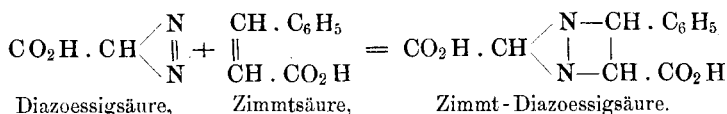
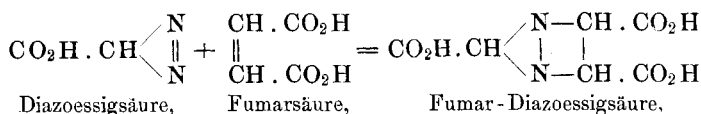
besitzt, zerfällt beim Erhitzen für sich glatt nach der Gleichung



in Stickstoff und Stilben, beim Kochen mit Säuren dagegen unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und das betreffende Hydrazinsalz:



Wahrscheinlich besitzen daher Fumar- und Zimmt-Diazoessigäther eine analoge Constitution, deren Bildungsweise im Folgenden ihren ungezwungenen Ausdruck findet:



Nach dieser Anschauung wären also die erhaltenen Verbindungen dem Phenazin  $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{array} C_6H_5$  analog constituirt. Dadurch, dass hier das einfachgebundene Stickstoffmolekül ebenso wie im Benzylidenhydrazin nur mit fetten Resten verbunden ist, lässt sich die ausserordentliche Verschiedenheit im Verhalten gegenüber den aromatischen Azinderivaten wohl rechtfertigen.

#### I. Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther.

Gleiche Moleküle Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther werden unter Rückfluss langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 60° tritt Lösung des Fumaräthers ein und bald darauf beginnt in der goldgelben Flüssigkeit eine Reaction, die sich durch eine sehr geringe Gasentwicklung und allmähliche Entfärbung bemerkbar macht; ferner ist eine bedeutende Wärmeentwicklung zu beobachten, die unter Umständen sogar zeitweiliges Abkühlen erfordert. Das Product, welches bei richtig geleiteter Operation nahezu farblos ist

<sup>1)</sup> Gütige Privatmittheilung. Die Publication erscheint demnächst.

und mit verdünnter Schwefelsäure keine Stickstoffentwicklung geben darf, wird von geringen Mengen nicht in Reaction getretenen Fumarsäureäthers durch Einleiten von Wasserdampf befreit, mit Aether aufgenommen und durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickes Oel von schwach gelblicher Farbe, welches das nur noch verunreinigte Additionsproduct von Diazoessig- und Fumarsäuredimethyläther repräsentirt. Die Stickstoffbestimmungen I und II wurden mit Material aus verschiedenen Darstellungen durchgeführt.

Berechnet		Gefunden	
für $C_9H_{12}N_2O_6$		I.	II.
N	11.5	10.4	10.8 pCt.

Fumardiazoessigmethyläther konnte bisher nur als schwerflüssiges Oel erhalten werden. Dasselbe ist nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischbar, aber leicht löslich in heissem Wasser. Entfärbt in wässriger Sodalösung sofort Permanganat.

Fumardiazoessigmethyläther löst sich in wässriger oder alkoholischer Kalilauge unter vorübergehender intensiver Gelbfärbung leicht auf. Man erhält ein farbloses Kalisalz, aus dem die zugehörige, stickstoffhaltige Säure einstweilen nur als gelbliche, schlecht krystallisirte Masse durch Ausziehen der angesäuerten Salzlösung mittelst Aether isolirt werden konnte. Die Säure erlitt schon bei  $150^\circ$  Zersetzung und schmolz bei  $220^\circ$  unter heftiger Gasentwicklung und Braunfärbung. Das Barytsalz ist leicht löslich.

Fumardiazoessigmethyläther giebt durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben einer nichtflüchtigen Säure, wie oben erwähnt wahrscheinlich Bernsteinsäure, und unter Kohlendioxydentwicklung das betreffende Hydrazinsalz. Nach dem Erkalten scheiden sich, falls Schwefelsäure zu dem Versuche verwendet wurde, farblose Kryställchen von schwer löslichem Hydrazinsulfat ab. Aus der überstehenden sauren Flüssigkeit lässt sich durch Schütteln mit einigen Tropfen Benzaldehyd in Wasser unlösliches Benzylidenhydrazin als schwach gefärbte Krystallmasse gewinnen. Diese wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $93^\circ$  erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaftendes Benzylidenhydrazins zeigten<sup>1)</sup>.

### (1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther.

Wird Fumardiazoessigmethyläther bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so beginnt bei  $160^\circ$  eine Gasentwicklung, die etwa bei  $200^\circ$  ihren Höhepunkt erreicht. Neben wenig Kohlensäure, welche ihr Auftreten einem secundären Process verdankt, entweichen grosse Mengen eines

<sup>1)</sup> Nach gütiger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Curtius.

nicht brennbaren das Glimmen eines Spanes nicht unterhaltenden, geruchlosen Gases. Bei weiterem Erhitzen destillirt zwischen 260 und 270° (732 mm) eine farblose Flüssigkeit über, welche nach einiger Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Grössere Mengen Fumardiazoessigmethyläther werden zweckmässig im luftverdünnten Raum destillirt. Die Krystalle, durch Absaugen von noch anhaftendem Oel befreit, wurden aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Zur Verbrennung musste mit chromsaurem Blei gemischt werden.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden
C	50.0	49.7 pCt.
H	5.6	5.8 »

Da die Substanz bei gewöhnlichem Druck unter partieller Kohlen-säureabspaltung siedet, ergaben die Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer keine ganz scharfen Zahlen:

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden im Phenanthrendampf	
		I.	II.
Molekulargewicht	216	Stickstoffatmosphäre	204      204

Diese Ergebnisse führen also zur Formel  $C_9H_{12}O_6$  und darf der Körper gemäss seiner Entstehung und seiner Eigenschaften als symmetrischer Trimethylentricarbonsäuremethyläther betrachtet werden.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 61°, Siedepunkt 267° (732 mm), 224° (180 mm). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, kann auch aus kochendem Wasser in Nadeln erhalten werden.

Brom wirkt auf die Eisessiglösung des Aethers in der Kälte nicht ein. Werden einige Krystalle des Aethers in verdünnte wässrige Soda-lösung gegeben und darauf ein Tropfen Kaliumpermanganat eingetragen, so behält die Lösung mehrere Stunden die violettrothe Farbe; ein Vergleich mit Fumarsäuredimethyläther ergab, dass in letzterem Fall die Entfärbung so momentan erfolgt, dass überhaupt keine violettrothe, sondern sofort eine braune Lösung erhalten wird<sup>1)</sup>.

#### (1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure.

Zur Verseifung des Aethers wird zweckmässig alkoholische Kalilauge verwendet. Schon in der Kälte beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung des weissen Kalisalzes. Schliesslich wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und durch Aether extrahirt. Die Säure lässt sich aus kochendem Aether umkrystallisiren. Die Analysen sind mit Producten getrennter Darstellungen durchgeführt:

	Ber. für $C_6H_6O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	41.4	41.6	41.2 pCt.
H	3.45	4.0	4.1 »

<sup>1)</sup> Vergl. v. Baeyer, Ann. d. Chemie 245, 148.

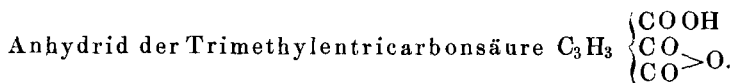
(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure krystallisirt aus Aether in farblosen, harten, zu kleinen Warzen vereinigten Nadelchen, schmilzt bei  $220^{\circ}$  und erstarrt nach dem Erkalten wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether.

Von Salzen wurden erhalten: das Ammonsalz in farblosen, leicht löslichen Blättchen krystallisirt, das Barytsalz als schwer löslicher Niederschlag, das Kupfersalz als blaugrüne flockige Fällung, die bald körnig wird. Charakteristisch ist das Verhalten des Calciumsalzes, welches in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erwärmen aber sich erst als Trübung, dann in schönen, anisotropen Kryställchen ausscheidet. Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich; eine Metallbestimmung bestätigte die dreibasische Natur der Säure (gef. 64.7 Silber, ber. 65.5 pCt.).

Dass die von mir erhaltene Säure thatsächlich als Trimethylen-derivat aufzufassen ist und keine ungesättigten Kohlenstoffaffinitäten enthält, scheint mir aus dem Verhalten gegen Brom und besonders gegen Permanganat hervorzugehen. Brom direct auf die Säure getropft, lässt dieselbe völlig unverändert; ebensowenig wirkt es in essigsaurer Lösung. Trimethylentricarbonsäure reducirt selbst nach 15stündigem Stehen in alkalischer Lösung Permanganat nicht, Fumarsäure wird dagegen momentan oxydirt.

Nach ihrer Entstehung muss die beschriebene Trimethylentricarbonsäure symmetrisch constituirt sein und sollte demnach mit der von Perkin jun. aus (1, 1, 2, 3)-Trimethylentetracarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung erhaltenen (1, 2, 3)-Säure<sup>1)</sup> identisch sein. In der That stimmt sie in sämmtlichen oben beschriebenen Eigenschaften mit derselben völlig überein, mit Ausnahme des Schmelzpunktes. Perkin fand denselben bei seiner Säure zwischen  $150$  und  $153^{\circ}$ , während die von mir erhaltene bei  $220^{\circ}$  schmilzt. Wie dieser Unterschied zu erklären, mag vorläufig dahin gestellt bleiben, indessen ist zu berücksichtigen, dass Perkin seine Säure aus Materialmangel nicht umzu-krystallisiren vermochte.

Vonden übrigen bekannten dreibasischen Säuren der Formel  $C_6H_6O_6$  zeigt noch die von Schacherl aus Brommaleinäther und Natriumäthylmalonat dargestellte sog. Pseudoaconitsäure<sup>2)</sup> in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit der von mir erhaltenen Säure; sie schmilzt bei  $217^{\circ}$ .



Wird Trimethylentricarbonsäure im luftverdünnten Raume erhitzt, so beginnt, bald nachdem die Masse geschmolzen, eine geringe Zer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1655. Journ. of the chem. Soc. 1885, 827.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 89.

setzung, die sich durch Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht; bei etwa 240° erfolgt Wasserabspaltung und bei 266° (75 mm) destillirt ein farbloses Oel, das sogleich krystallinisch erstarrt. Auf diese Weise wurden z. B. aus 0.5 g der Tricarbonsäure 0.3 g der neuen Verbindung gewonnen. Der Körper wurde aus kochendem Aether umkrystallisirt, die Lösung reagirte stark sauer.

	Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	46.15	45.9 pCt.
H	2.6	3.0 »

Die neue Verbindung ist also lediglich um ein Molekül Wasser ärmer als Trimethylentricarbonsäure und demnach als ein Anhydrid von der Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CO} > \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right.$  aufzufassen.

Die Bildung dieses Anhydrids unterstützt die schon aus der Entstehung abgeleitete Annahme, dass die beschriebene Trimethylentricarbonsäure symmetrische Constitution besitzt. (1, 1, 2)-Trimethylentricarbonsäure führt bekanntlich beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung zur (1, 2)-Dicarbonsäure bezw. deren Anhydrid.<sup>1)</sup>

Trimethylentricarbonsäureanhydrid krystallisirt aus Aether in kleinen, harten Prismen, Schmelzpunkt 186—189°, Siedepunkt 265° (75 mm). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Das Baryt-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge, das Kupfersalz ist von blauer Farbe und ziemlich löslich, das Kalksalz sowohl in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich.

## II. Zimmtsäureäthyläther und Diazoessigäthyläther.

25 g Diazoessigäthyläther wurden mit 37 g Zimmtäthyläther unter Rückfluss im Oelbade erst auf 110°, dann langsam bis 130° erwärmt, im Ganzen zwei Stunden. Das erhaltene röthlichgelbe Oel erstarrt innerhalb eines Tages zu einer festen Masse, welche abgesaugt direct 33 g fast farblose Krystalle (55 pCt. der Theorie) lieferte. Einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt sind dieselben rein.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	62.1	62.3 pCt.
H	6.2	6.5 »
N	9.7	9.85 »

Die nach Raoult's Methode mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institut ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Erstarrungs-

<sup>1)</sup> Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1185.

punktes einer Lösung in Benzol ( $T = 49^{\circ}$ ) führten zu folgendem Ergebniss:

I. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols:  $5.93^{\circ}$ . Angewandt 1.064 g Substanz in 26.16 g Benzol.

II. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols:  $5.97^{\circ}$ . Angewandt 1.045 g Substanz in 26.075 g Benzol.

I.		II.	
E	C	E	C
5.28	0.65	5.30	0.67
5.27	0.66	5.31	0.66
5.28	0.65	5.30	0.67

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_4$		Gefunden	
		I.	II.
Moleculargewicht	290	307	293

Die Verbindung ist also durch Vereinigung eines Moleküls Zimmtsäureäther mit einem Molekül Diazoessigäther entstanden, und zwar muss zweifelsohne die Addition des Diazoessigäthers an das Zimmtäthermolekül unter Lösung der doppelten Bindung in der Seitenkette des letzteren erfolgt sein, nicht etwa Anlagerung an den Benzolkern. Vorläufige Versuche haben ergeben, dass Benzoësäureäthyläther von Diazoessigäther viel schwieriger angegriffen wird, als Fumar- oder Zimmtäther.

Zimmt-Diazoessigäthyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen; Schmelzpunkt  $79^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; schmilzt unter kochendem Wasser und erstarrt wieder krystallinisch. Wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung wie Fumar-Diazoessigäther unter vorübergehender Gelbfärbung auf.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt Zimmtdiazoessigäthyläther quantitativ in Stickstoff und Phenyltrimethyldencarbonsäureester. Die Menge des entweichenden Gases wurde mit Hülfe des von Th. Curtius zur Stickstoffbestimmung in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege verwandten Apparates gemessen.<sup>1)</sup>

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_4$		Gefunden	
		I.	II.
N	9.7	11.1	10.2 pCt.

#### Zimmt-Diazoessigsäure.

Zur Darstellung der Säure wurde der Aether durch Kochen mit wässriger Natronlauge verseift. Auf Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich nach dem Erkalten die in Wasser bei gewöhnlicher Tem-

<sup>1)</sup> Habilitationsschrift. München 1886, S. 46.



peratur ziemlich schwer lösliche Säure als Haufwerk farbloser, kleiner Nadeln aus. Dieselbe wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_4$		Gefunden
C	56.4	56.4 pCt.
H	4.3	4.6 »
N	12.0	11.8 »

Zimmt-Diazoessigsäure krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Warzen. Schmelzpunkt  $178^{\circ}$  unter starkem Schäumen. Jedoch tritt schon durch anhaltendes Erhitzen auf  $130^{\circ}$  völlige Zersetzung ein. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Wasser.

Bromdämpfe werden von der Säure unter Entwicklung von Bromwasserstoff absorhirt. Die viel Brom enthaltende farblose Verbindung schmolz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei  $227^{\circ}$  unter Zersetzung. Ein Tropfen Permanganat wird von der in überschüssiger Soda gelösten Zimmt-Diazoessigsäure in der Kälte erst nach einiger Zeit entfärbt. Durch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Zimmt-Diazoessigsäure erhält man eine in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirende Säure.

Das Barytsalz der Zimmt-Diazoessigsäure ist leicht löslich in Wasser; das Kupfersalz bildet einen hellgrünen flockigen Niederschlag; das Silbersalz, aus dem Natronsalz durch Silbernitrat erhalten, fällt in schwach gelblichen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich sind; es wurde bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4Ag_2$		Gefunden
	48.2	48.3 pCt.

Sehr merkwürdig erscheint das Verhalten dieses Silbersalzes bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur. Etwa bei  $140^{\circ}$  beginnt ein Körper in feinen, farblosen Nadeln zu sublimiren, der aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen erhalten wird, bei  $228^{\circ}$  schmilzt, nachher wieder krystallinisch erstarrt und sehr viel Stickstoff enthält. Das Silbersalz zersetzt sich also nicht wie der Aether der zugehörigen Säure unter Stickstoffabspaltung.

#### Phenyltrimethylen dicarbonsäure-Aethyläther.

12 g Zimmt-Diazoessigäthyläther wurden im luftverdünnten Raum erhitzt. Es trat heftige Stickstoffentwicklung ein und zwischen  $256$  und  $257^{\circ}$  (120 mm) destillirten 7.3 g eines nahezu farblosen Oeles, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_4$		Gefunden
C	68.7	68.34 pCt.
H	6.9	7.0 »

Phenyltrimethylen-dicarbonsäureäthyläther bildet ein dickes Oel von schwachem Geruch, das unter 120 mm Druck bei 256—257° siedet. Versuche, die Dampfdichte im Schwefeldampf oder im Bleibad in einer Stickstoffatmosphäre zu ermitteln, scheiterten an vollständiger Zersetzung der Substanz. Auf Grund der analogen Bildungsweise dieses Körpers mit dem oben beschriebenen Trimethylen-tricarbonsäure-ester sowie aus dem gesammten chemischen Verhalten ist zu folgern, dass in der That auch hier ein Trimethylen-derivat vorliegt.

Brom wirkt auf die essigsäure Lösung des Phenyltrimethylen-dicarbonsäureesters in der Kälte nicht ein, während Zimmtäthyläther unter denselben Bedingungen nach kurzer Zeit Entfärbung veranlasst. Permanganat bei Gegenwart von Soda wird erst nach einiger Zeit reducirt, während durch Zimmtäthylester der Farbumschlag nach wenigen Secunden eintritt.

#### Phenyltrimethylen-dicarbonsäure.

Der Aether wurde durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und die gebildete Säure durch Aether extrahirt. Die Verbindung, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden -
C 64.1	64.0 pCt.
H 4.85	5.3 »

Phenyltrimethylen-dicarbonsäure wird aus Alkohol in farblosen Prismen erhalten, vom Schmelzpunkt 175°. Erstarrt nach dem Erkalten sofort wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Permanganat wird selbst durch 15 stündiges Stehen mit der Säure nicht entfärbt.

Durch Erhitzen der Phenyltrimethylen-dicarbonsäure über den Schmelzpunkt lässt sich Kohlendioxyd abspalten, bei 340° destillirt ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt.

Diese Substanz, welche sehr wahrscheinlich die Phenyltrimethylen-monocarbonsäure repräsentirt, wird am besten durch Erhitzen von Phenyltrimethylen-dicarbonsäure im luftverdünnten Raum dargestellt. Unter 190 mm Druck destillirt sie bei 282° über. Wird aus Aether in farblosen Krystallen von Briefcouvert-Form erhalten. Schmelzpunkt 134°. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Das Ammonsalz bildet krystallinische Krusten; das weisse Silbersalz ist schwer löslich in Wasser; Baryt- und Calciumsalz sind weisse Niederschläge, von denen besonders das letztere schwer löslich ist. Das Kupfersalz fällt mit himmelblauer Farbe aus.

Permanganat bleibt in der Kälte auch nach 15 Stunden ohne Einwirkung auf die Verbindung.

*o*-Nitrophenylpropionsäureäthyläther verbindet sich ebenfalls sehr leicht mit Diazoessigäther. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, das stickstoffhaltige Zwischenproduct zu isoliren. Bei Wasserbadtemperatur schon verläuft die Reaction explosionsartig unter Stickstoffabspaltung.

Sehr wahrscheinlich vereinigt sich Diazoessigäther, wie mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther, direct mit allen Körpern, welche in offener Kette mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

**488. Rud. Fittig und Arnold Erlenbach: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure-Aethyläther.**

(Zweite Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor kurzem (diese Berichte XXI, 2138) haben wir eine Verbindung  $C_5H_{10}O_2$  beschrieben, die wir nach ihren Eigenschaften für Acetoisopropylalkohol hielten. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir zunächst versucht, aus ihr Ester herzustellen, allein vergeblich. Essigsäure-Anhydrid wirkte selbst bei  $150^{\circ}$  nicht ein; bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid entwickelte sich allerdings Salzsäure, aber aus dem Product liess sich auf keine Weise ein Ester gewinnen. Bei der Destillation des längere Zeit mit Sodalösung behandelten Productes fand selbst im Vacuum Zersetzung unter Bildung von viel Benzoësäure statt.

Ein weiterer Versuch, die Verbindung durch Oxydation mit sehr verdünntem Chromsäure-Gemisch in der Kälte in das Acetylaceton von Combes zu verwandeln, war ebenfalls erfolglos, es hatte sich nur Essigsäure und vielleicht etwas Ameisensäure gebildet, obgleich kein Ueberschuss von Chromsäure angewandt und ein Theil der Verbindung noch unverändert geblieben war.

Ein sehr überraschendes Resultat endlich ergab sich, als wir versuchten, die Verbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung bei  $0^{\circ}$  in den zweisäurigen Alkohol  $C_5H_{12}O_2$  zu verwandeln. Dabei trat ein sehr penetranter Geruch auf und beim Abdestilliren zeigte sich, dass im Wesentlichen nur niedrig siedende Producte entstanden waren, welche sich aus dem Destillat mit kohlensaurem Kalium abscheiden und durch mehrmalige