

säure auf gleiche Weise, nämlich durch Diazotirung von *o*-Amidoäthylbenzol und Zersetzung des entstandenen Diazoderivates mit Wasser, schon vor vielen Jahren von mir und Hrn. Dr. Plohn¹⁾ dargestellt und ausführlich beschrieben worden ist. Beilstein und Kuhlberg²⁾ erhielten dasselbe *o*-Aethylphenol noch früher durch Verschmelzen der β -Aethylbenzolsulfosäure mit Kali und Ciamician³⁾ wies dasselbe unter den Producten der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub nach.

Wien, 5. November 1889.

522. William Orren Emery: Beiträge zur Kenntniss der Tricarallylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Chlorids, Amids und Anilids der Tricarallylsäure finden sich keine Angaben in der Literatur vor; es wurde daher unternommen, genannte Verbindungen zu bereiten, um unsere Kenntnisse über diese Säure etwas zu erweitern. Obgleich die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, so möchte ich doch über die bis jetzt gewonnenen Resultate vorläufigen Bericht erstatten.

Die zur Darstellung der Tricarallylsäure nöthige Menge Aconitinsäure wurde zum Theil aus Acetylcitronensäureester nach Anschütz und Klingemann⁴⁾, zum Theil direct aus der Citronensäure mittelst Schwefelsäure nach Hentschel⁵⁾ gewonnen. Zur Reduction der Aconitinsäure hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig gezeigt: Aconitinsäure wird in Portionen von 30 g in 100 ccm Wasser gelöst, sodann allmählich bis zur alkalischen Reaction mit 2 procentigem Natriumamalgame versetzt. Hierauf giebt man einen grossen Ueberschuss (150 g) von Natriumamalgame auf einmal hinzu und erwärmt

¹⁾ LXXXI. Band d. Sitzb. d. K. Acad. der Wissensch. II. Abth. Febr.-Heft. Jahrg. 1880; und diese Berichte XIII, 1871b.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 211.

³⁾ Diese Berichte XII, 1658.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1953.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 205.

drei Tage lang auf dem Wasserbade, während welcher Zeit noch 150 g Amalgam in kleinen Mengen eingetragen werden. Sobald die Masse anfängt dickflüssig zu werden, giebt man etwas Wasser hinzu. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die dicke alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Der weisse Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers erhält man die Tricarballylsäure als weisse harte Kryställchen vom Schmelzpunkt 155—157°, also hinlänglich rein für die weitere Verarbeitung.

Tricarballylchlorid, $C_6H_5Cl_3O_3$.

Wird Tricarballylsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 3 Mol.) nach und nach vermischt, so erwärmt sich die Masse und es findet unter allmählicher Verflüssigung der beiden Reagentien eine lebhaftere Salzsäureentwicklung statt. Nachdem alles Phosphorpentachlorid eingetragen, wurde die gebildete hellgelbe Flüssigkeit mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde das Reactionsproduct der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Als alles Phosphoroxychlorid überdestillirt war, stieg das Thermometer rasch, bis unter 14 mm Druck constant bei 140° ein schwach gelb gefärbtes Oel übergang. Eine Chlorbestimmung dieses Oels nach Carius ergab folgende Zahlen:

0.1024 g Substanz lieferten 0.1866 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5Cl_3O_3$	Gefunden
Cl 46.00	45.08 pCt.

Dieses Product abermals destillirt und analysirt ergab folgendes:

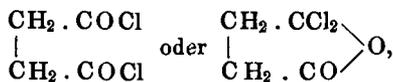
1. 0.2038 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2351 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

2. 0.1063 g Substanz gaben nach Carius 0.1910 g Chlorsilber.

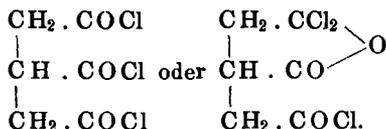
Ber. für $C_6H_5Cl_3O_3$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 31.10	31.46	—	
H 2.16	2.28	—	›
Cl 46.00	—	44.45	›
O 20.73	—	—	›

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass das Tricarballylchlorid sich nicht ganz ohne Zersetzung destilliren lässt, indem vielleicht geringe Mengen Salzsäure abgespalten werden. Das Chlorid bildet eine dicke Flüssigkeit und riecht wie die meisten Säurechloride stark nach Salzsäure. Beim Aufbewahren nimmt es allmählich eine rothe Farbe an.

Was nun die Constitution des Tricarballylchlorids betrifft, so kann man ähnlich dem Succinylchlorid:



zwei Formeln in Betracht ziehen:



Versuche zur Lösung dieser Frage sind im Gange. Mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht unter Anderem ein ketonartiges, schön krystallisirendes Product, auch mit Quecksilberdiphenyl scheint sich ein ähnlicher Körper zu bilden.

Tricarballylanilid, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CONHC}_6\text{H}_5)_3$.

Behandelt man das Tricarballylchlorid (1 Mol.) in Benzollösung mit Anilin (6 Mol.), so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet, rein weiss erhalten wurde. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Anilid so gut wie unlöslich. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt erhält man das Tricarballylanilid in Form von haarfeinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 252°.

I. 0.1535 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.4039 g Kohlensäure und 0.0849 g Wasser.

II. 0.1543 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.4055 g Kohlensäure und 0.0842 g Wasser.

III. 0.1500 g Substanz gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 13.5° und 747 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	71.82	71.76	71.67	—	
H	5.73	6.14	6.06	—	>
N	10.47	—	—	10.82	>
O	11.97	—	—	—	>

Tricarballylsäuretrimethylester, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Amids habe ich mich des bis jetzt unbekanntem Trimethylesters bedient, den ich durch Einleiten von Salzsäure in eine bis auf 0° gehaltene Lösung von Tricarballylsäure (1 Theil) in reinem Methylalkohol (2 Theile) erhalten habe. Nach 24 stündigem Stehen wurden der überschüssige Alkohol und die Salzsäure im Vacuum abdestillirt und der Rückstand noch einmal in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt. Nach

24 stündigem Stehen wurde unter stark vermindertem Druck fractionirt. Ein einmaliges Destilliren genügt, um den Ester analysenrein zu erhalten.

I. 0.2022 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.3676 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.

II. 0.2015 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.3650 g Kohlensäure und 0.1202 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gefunden		
		I.	II.	
C	49.54	49.58	49.40	pCt.
H	6.42	6.68	6.62	»
O	44.04	—	—	»

Der Tricarballylsäuretrimethylester bildet eine farblose Flüssigkeit und siedet unter einem Druck von 13 mm bei 150° (Temperatur des Bades 166°). Das specifische Gewicht betrug:

$$d \frac{20}{4} = 1.18221.$$

Die Ausbeute an Ester war im günstigsten Falle 90 pCt. der Theorie.

Tricarballylamid, $C_9H_5(CONH_2)_3$.

Am bequemsten erhält man das Amid beim Uebergiessen von Tricarballylsäuretrimethylester mit dem doppelten Volumen von bei 0° gesättigtem wässrigem Ammoniak. Der Ester löst sich allmählich, rascher beim Schütteln, in dem Ammoniak auf, und nach 24 Stunden ist die Reaction zu Ende. Bisweilen erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei von haarfeinen Nadeln. Am besten lässt man das Reactionsproduct einige Stunden in offenen Schalen stehen, dann wird die Mutterlange von den Krystallen abgesaugt, welche letztere zum Zweck der Analyse einmal aus Wasser umkrystallisirt wurden.

I. 0.1520 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.2306 g Kohlensäure und 0.0919 g Wasser.

II. 0.1505 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.2294 g Kohlensäure und 0.0918 g Wasser.

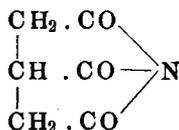
III. 0.1520 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei 13° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3O_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	41.62	41.38	41.56	—	pCt.
H	6.36	6.72	6.77	—	»
N	24.28	—	—	24.47	»
O	27.74	—	—	—	»

Das Tricarballylamid bildet durchsichtige, oft zolllange Prismen, ist in Wasser leicht löslich, so gut wie unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. und schmilzt unter Zersetzung bei $205-207^{\circ}$ zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen Amid gewinnen. Auf Aminsäuren, welche höchst wahrscheinlich auch entstehen, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Es wird interessant sein, das Verhalten des Amids beim Erhitzen für sich, sowie mit Schwefelsäure zu studiren, denn die Gewinnung eines Tricarballylamidimids und vielleicht auch eines Nitrils von der Constitution:



entweder aus dem Triamid oder aus den noch unbekanntem Aminsäuren dürfte ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen.

Bonn, den 7. November 1889.

523. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Oxysäuren und deren Ester.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Reissert.)

Am Schluss einer am 10. August dieses Jahres publicirten Abhandlung hat der Eine von uns ¹⁾ (R.) erwähnt, dass wir mit dem Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxysäuren beschäftigt seien. Eine im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mittheilung der HHrn. E. Fischer und Passmore ²⁾, welche über einen ähnlichen Gegenstand handelt, veranlasst uns, unsere bisherigen Resultate, sowie die Richtung, in der wir weiter zu arbeiten beabsichtigen, schon jetzt darzulegen, um etwaigen Collisionen unseres Arbeitsgebietes mit dem der genannten Forscher vorzubeugen.

Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete eine vor mehreren Jahren veröffentlichte Mittheilung des Einen von uns: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2293.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2728.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1451.