

Druck rectificirte. Der β -Acettricarballylsäureester siedet unter einem Druck von etwa 16 mm constant bei 190° (Temp. des Bades 205°).

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0.1515 g Substanz ergaben 0.3076 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_7$	Gefunden
C	55.63	55.37 pCt.
H	7.28	7.43 »
O	37.08	— »

Das specifische Gewicht beträgt:

$$d \frac{20}{4} = 1.12141.$$

Wird der β -Acettricarballylsäureester mit Phenylhydrazin vermischt, und zwar im Verhältniss gleicher Moleküle, so findet in der Kälte augenscheinlich keine Reaction statt. Erhitzt man dagegen auf dem Wasserbade, so entweicht Wasser und beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct blättrig krystallinisch. Die Krystalle, zuerst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Essigester umkrystallisirt, ergaben kleine Prismen vom Schmelzpunkt $100-101^{\circ}$. Die Analyse führte zur Formel: $C_{18}H_{22}N_2O_5$.

0.2451 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759, Temp. = 3° , Vol. = 14.6 ccm.

	Ber. für $C_{20}H_{28}N_2O_6$	Gefunden
N	7.14	7.34 pCt.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass das Hydrazon des β -Acettricarballylsäureesters vorliegt.

Bonn, den 12. December.

620. William Orren Emery: Ueber eine neue Synthese der Tricarballylsäure, sowie einiger anderer Säureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die Monochlorbernsteinsäure lässt sich nach der Methode von Anschütz und Bennert¹⁾ sehr bequem darstellen, nämlich durch Erhitzen von Fumarsäure mit Salzsäure in Eisessig. Will man die Fumarsäure aus der Aepfelsäure bereiten, so kann das Rohproduct

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 156; diese Berichte XV, 642.

des Erhitzens von Aepfelsäure auf 140–150°, nach Baeyer¹⁾, direct mit einer eisessigsäuren Lösung von Salzsäure eingeschlossen werden, ohne dass man es nöthig hätte, die reine Fumarsäure herauszuarbeiten. Bedeutend billiger lässt sich die Fumarsäure aus der Bernsteinsäure resp. aus dem Monobromsuccinylbromid nach Volhard²⁾ darstellen. Das zu dieser Reaction angewandte Bernsteinsäureanhydrid kann man zweckmässig bereiten, indem man 100 g Bernsteinsäure, 100 g Eisessig und 65–70 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler kocht bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das reine Anhydrid, welches durch Absaugen von der Mutterlauge leicht getrennt werden kann.

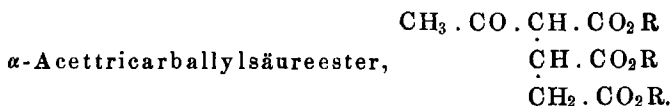
Der Diäthylester der Monochlorbernsäure war bisher nicht bekannt. Derselbe, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure bereitet, siedet unter einem Druck von etwa 15 mm constant bei 122° (Temperatur des Bades 142°). Das spec. Gewicht betrug

$$d \frac{20}{4} = 1.14557.$$

Eine Chlorbestimmung ergab Folgendes:

0.2150 g Substanz lieferten 0.1458 g Chlorsilber.

Ber. für C ₈ H ₁₃ O ₄ Cl	Gefunden
Cl 17.02	16.74 pCt.



3.55 g Natrium wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 20 g Acetessigester und darauf mit 32 g Chlorbernsäureester versetzt. Eine Kochsalzabscheidung findet fast augenblicklich statt und nach wenigen Minuten ist die Umsetzung beendet. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen und darauf unter stark vermindertem Druck rectificirt. Unter etwa 9 mm destillirte ein dickflüssiges Oel bei 175° (Temperatur des Bades 195°).

Das specifische Gewicht dieses Oeles betrug:

$$d \frac{20}{4} = 1.12577.$$

Die Analyse führte zur Formel: C₁₄H₂₂O₇.

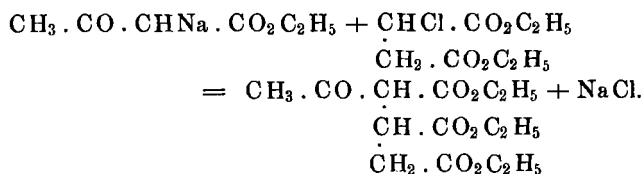
- I. 0.1608 g Substanz ergaben 0.3274 g Kohlensäure und 0.1058 g Wasser.
 II. 0.1707 g Substanz ergaben 0.3474 g Kohlensäure und 0.1114 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 676.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 150.

Ber. für C ₁₄ H ₂₂ O ₇	Gefunden	
	I.	II.
C 55.63	55.53	55.50 pCt.
H 7.28	7.31	7.25 »
O 37.09	—	— »

Der neue Ester ist also nach folgender Gleichung entstanden:



Werden α -Acetricarballylsäureester und Phenylhydrazin vermischt, und zwar im Verhältniss gleicher Moleküle, so erwärmt sich die Masse unter Abscheidung von Wasser. Die Reaction wird zu Ende geführt durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten zeigte das Reactionsproduct keine Neigung zum Krystallisiren. Es wurde daher in Aether gelöst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um das im kleinen Ueberschuss vorhandene Phenylhydrazin zu entfernen, sodann von Aether und Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure befreit. Das auf diese Weise gereinigte Product stellte einen schwach röthlich gefärbten Syrup dar, welcher bei der Analyse zur Formel C₁₈H₂₂N₂O₅ führte.

I. 0.2026 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762 mm, Temp. = 19°, Vol. = 14 ccm.

II. 0.2028 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762 mm, Temp. = 19°, Vol. = 14 ccm.

Berechnet		Gefunden	
für C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₆	für C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₅		
N 7.14	8.09	7.96	7.95 pCt.

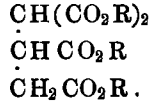
Formel I ist die des Hydrazons des α -Acetricarballylsäureesters, Formel II dagegen die des (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-bernsteinsäureesters. Nach den Resultaten der Analyse ist die Verbindung als Derivat des Pyrazolons aufzufassen. Durch Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure geht der Ester in die (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-bernsteinsäure über. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt die Säure in Warzen mit röthlichem Schimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 210/212°. Die Analyse führte zur Formel C₁₄H₁₄N₂O₅.

0.2096 g Substanz ergaben folgende Resultate: Barom. = 760.5, Temp. = 4°, Vol. = 16.4 ccm.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₅	Gefunden
N 9.65	9.61 pCt.

Aus dem α -Acettricarballylsäureester und alkoholischem Ammoniak entsteht ein schön krystallisirendes Product, worüber später ausführlich berichtet werden soll.

Propantetracarbonsäureester,



Von den sechs möglichen Propantetracarbonsäureestern waren bisher zwei bekannt, der Isoallylentetracarbonsäureester¹⁾ und der Methylendimalonsäureester²⁾. Einen dritten Propantetracarbonsäureester erhält man durch Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters.

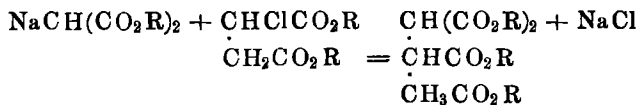
Zu einer alkoholischen Lösung von 1.45 g Natrium wurden 10 g Malonsäureester, darauf 13 g Chlorbernsteinsäureester zugegeben; Chlornatrium wurde sofort abgeschieden, und nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade war die Umsetzung vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Entfernen des Kochsalzes mit Wasser, wurde das gewonnene Oel unter stark vermindertem Druck rectificirt. Fast die ganze Menge destillirt unter einem Drucke von 18 mm constant bei 203—204°.

(Temperatur des Bades 220°.) Die Analyse ergab:

0.1512 g Substanz gaben 0.2995 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$	Gefunden
C 54.22	54.02 pCt.
H 7.23	7.25 „
O 38.55	— „

Der Propantetracarbonsäureester, welcher im Sinne des Schemas:



entstanden ist, bildet ein dickflüssiges, farbloses Oel, welches in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es besitzt das spec. Gewicht:

$$d \frac{20}{4} = 1.11841.$$

Der neue Ester ist unter Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destillirbar. Er ist im Stande eine Natriumverbindung zu liefern;

¹⁾ Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 61.

²⁾ Conrad, Dressel, diese Berichte XXI, 2234; Kleber, XXI, 640c; Conrad, Gutzeit, XVII, 135c.

ferner entsteht durch Einwirkung von Chlor resp. Brom ein Chlor- resp. Brompropantetracarbonsäureester. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man aus der Halogenverbindung dieses Esters zu der bisher unbekanntem α -Oxytricarballysäure resp. zu deren Lacton wird gelangen kann, analog der Entstehung der Aepfelsäure aus dem Chloräthyltricarbonsäureester¹⁾. Durch Verseifung des Propantetracarbonsäureester mit alkoholischem Kali erhielt ich nicht die zu erwartende Tetracarbonsäure, sondern die Tricarballysäure, Schmp. 158°.

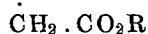
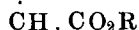
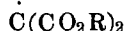
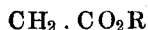
0.1514 g Substanz ergaben 0.2263 g Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

Ber. für $C_6H_8O_6$	Gefunden
C 40.91	40.76 pCt.
H 4.55	4.51 »
O 54.54	— »

Das aus der Säure dargestellte Silbersalz ergab:
0.2694 g Substanz gaben 0.1747 g Silber.

Ber. für $C_6H_5O_6Ag_3$	Gefunden
Ag 65.02	64.85 pCt.

Butanpentacarbonsäureester,



Zur Darstellung dieses Esters wurden zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2.4 g Natrium enthaltend) 25 g Aethenyltricarbonsäureester und darauf 22 g Chlorbernteinsäureester zugegeben. Die Umsetzung findet unter einem lebhaften Aufkochen des Alkohols statt und nach wenigen Minuten ist die Reaction zu Ende. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, einmal mit Wasser gewaschen, sodann im Vacuum destillirt. Unter einem Drucke von etwa 16 mm ging ein farbloses, dickflüssiges Oel bei 216—218° (Temp. des Bades 240°) über, das bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

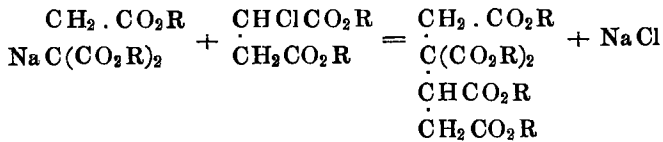
I. 0.1500 g Substanz ergaben 0.2991 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.

II. 0.1526 g Substanz ergaben 0.3040 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser.

Ber. für $C_{19}H_{30}O_{10}$	Gefunden	
	I.	II.
C 54.54	54.48	54.33 pCt.
H 7.18	7.29	7.23 »
O 38.28	—	— »

¹⁾ Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 49.

Nach den Resultaten der Analyse ist der neue Ester gemäss der Gleichung:

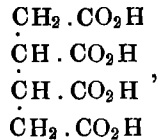


entstanden. Mit einem Sprengl'schen Pyknometer wurde das spec. Gewicht zu

$$d \frac{20}{4} = 1.14088$$

ermittelt.

Durch Verseifen dieses Esters hoffe ich zu der bis jetzt unbekanntem Tetracarbonsäure,



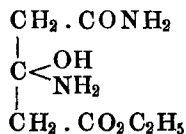
zu gelangen.

621. William Orren Emery: Ueber die Einwirkung von Ammoniak, Isobutylamin und Anilin auf den Acetondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. December.)

Das Studium der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den Acetondicarbonsäureester hat v. Pechmann und Stokes¹⁾ zu einer Reihe interessanter Verbindungen geführt. Ein Product dieser Reaction ist der β -Oxyamidoglutaminsäureester, dem v. Pechmann und Stokes folgende Constitutionsformel:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2290; XIX, 2708. Americ. Chem. Journ. 8, 375.