

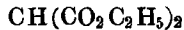
50. William Orren Emery:
Ueber die Einwirkung von β -Brompropionsäureester
auf Malonsäureester und Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Der zu den folgenden Versuchen nöthige β -Brompropionsäureester wurde aus Acrolein und Bromwasserstoff nach dem von Lederer¹⁾ angegebenen Verfahren bereitet. Derselbe siedet unter einem Druck von 11—12 mm bei 69—70° (Temperatur des Bades 90°).

Carboxyglutarsäureester,



Der Carboxyglutarsäureester wurde in folgender Art erhalten. Zu einer Lösung von 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol wurden 18 g Malonsäureester und 18.5 g β -Brompropionsäureester gegeben. Die Umsetzung erfolgt leicht, und nach halbständigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Reaction zu Ende. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mehrmals gewaschen. Das so erhaltene Oel ergab beim Rectificiren im Vacuum zwei Fractionen, welche folgende Siedepunkte besitzen.

I. 161°	178—180° (Temp. des Bades)	12—13 mm Druck.
II. 215°	235—240°	» » » 13 » »

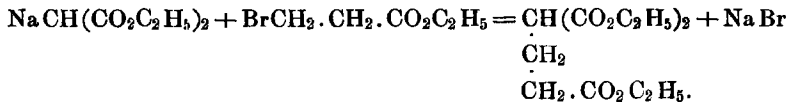
Die erste Fraction betrug 21 g, die zweite 5 g.

Die Analyse der ersten Fraction führte zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$.

I. 0.1511 g Substanz	ergaben 0.3070 g Kohlensäure	und 0.1048 g Wasser.
II. 0.1560 g Substanz	ergaben 0.3163 g Kohlensäure	und 0.1092 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Gefunden	
C	55.38	55.41	55.29 pCt.
H	7.69	7.71	7.77 »
O	36.92	—	— »

Der neue Ester bildet eine farblose Flüssigkeit und ist nach der folgenden Gleichung entstanden.



¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. 42, 384.

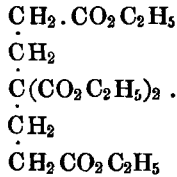
Mit einem Sprengel'schen Pyknometer wurde das spezifische Gewicht zu

$$d \frac{20}{4} = 1.0808$$

gefunden.

Der Carboxyglutarsäureester besitzt ein durch Natrium sowie Halogen vertretbares Wasserstoffatom. Aus der Halogenverbindung dieses Esters dürfte man zu der α -Oxyglutarsäure resp. deren Lacton gelangen können.

1, 3, 3, 5 - Pentantetracarbonsäureester,



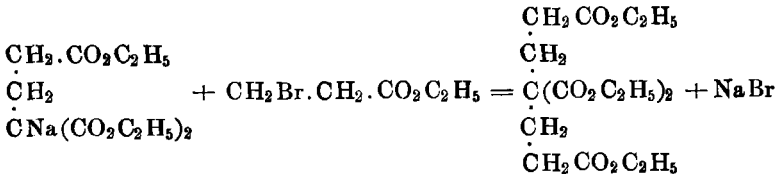
Die Analyse von Fraction II führte zur Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8$.

I. 0.1545 g Substanz ergaben 0.3204 g Kohlensäure und 0.1069 g Wasser.

II. 0.1606 g Substanz ergaben 0.3320 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8$	Gefunden	
C	56.67	56.38	56.56 pCt.
H	7.78	7.66	7.69 >
O	35.55	—	— >

Es ergibt sich aus obigen Zahlen, dass der neue Ester aus einem Molekül des zuerst gebildeten Carboxyglutarsäureesters und einem Molekül β -Brompropionsäureester entstanden ist.



Der 1, 3, 3, 5-Pentantetracarbonsäureester bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel vom spec. Gewicht:

$$d \frac{20}{4} = 1.1084.$$

Glutarsäure.

In der Hoffnung, die freie Carboxyglutarsäure zu gewinnen, wurde der Ester mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat am Rückflusskühler bis zur Verseifung gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure trat keine Kohlensäureentwicklung ein. Die saure Lösung wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Aus-

züge hinterliessen beim Verdunsten einen dickflüssigen Syrup, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure keine Neigung zum Erstarren zeigte. Da hiernach wenig Aussicht auf die Gewinnung der vierbasischen Säure in fester Form vorhanden zu sein schien, wurde der Syrup so lange mit Salzsäure gekocht, bis keine Kohlensäure mehr abgegeben wurde. Beim Eindampfen erstarrte der rückständige Syrup zu farblosen Prismen, welche, einmal aus einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 98° zeigten. Die Analyse führte zur Formel $C_5H_8O_4$.

I. 0.1513 g Substanz ergaben 0.2506 g Kohlensäure und 0.0818 g Wasser.
 II. 0.1521 g Substanz ergaben 0.2521 g Kohlensäure und 0.0824 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gefunden	
C	45.45	45.17	45.20 pCt.
H	6.06	6.01	6.02 „
O	48.48	—	— „

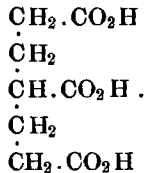
Das Silbersalz, aus dem neutralen Ammoniumsalsz bereitet, bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher bei der Analyse Folgendes ergab:

I. 0.2122 g Substanz gaben 0.1320 g Silber.
 II. 0.2198 g Substanz gaben 0.1365 g Silber.

	Ber. für $C_5H_8O_4Ag_2$	Gefunden	
Ag	62.43	62.20	62.10 pCt.

Aus dem Schmelzpunkte sowie den Resultaten der Analyse folgt, dass die Glutarsäure in der That vorliegt.

1, 3, 5-Pentantricarbonsäure,



Eine Verseifung des 1, 3, 3, 5-Pentantetracarbonsäureesters mittelst alkoholischen Kalis ergab durchaus ähnliche Resultate, wie beim Carboxyglutarsäureester. Ein zähflüssiger, nicht erstarrender Syrup wurde erhalten. Letzterer wurde nun so lange mit starker Salzsäure gekocht, bis ein Entweichen von Kohlensäure nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher bald zu einer aus Nadeln bestehenden krystallinischen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure lag bei $106-107^{\circ}$.

Die Analyse führte zur Formel $C_8H_{12}O_6$.

- I. 0.1517 g Substanz ergaben 0.2620 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.
 II. 0.1516 g Substanz ergaben 0.2628 g Kohlensäure und 0.0813 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$		Gefunden	
C	47.06	47.10	47.17 pCt.
H	5.88	5.93	5.96 »
O	47.06	—	—

Das Silbersalz, aus dem neutralen Ammoniumsalz dargestellt, bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag.

- I. 0.1518 g Substanz ergaben 0.1020 g Kohlensäure und 0.0251 g Wasser.
 II. 0.1802 g Substanz ergaben 0.1108 g Silber.

Ber. für $C_8H_9O_6Ag_3$		Gefunden	
C	18.29	18.32	— pCt.
H	1.71	1.84	— »
Ag	61.71	—	61.49 »
O	18.29	—	— »

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass bei der Verseifung des 1,3,3,5-Pentantetracarbonsäureesters die 1,3,5-Pentatricarbonsäure entstanden ist.

α -Acetglutarsäureester.

Der α -Acetglutarsäureester ist schon von Wislicenus und Limpach¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf Acetessigester. Diesen Ester habe ich mir nun aus α -Brompropionsäureester und Acetessigester nach dem allgemeinen Verfahren zur Darstellung von Acetessigesterderivaten bereitet, speciell um sein Verhalten gegen Ammoniak und Aminbasen kennen zu lernen, sowie die daraus durch Verseifung mit Salzsäure entstehende γ -Acetbuttersäure einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Der α -Acetglutarsäureester siedet unter einem Drucke von 11 mm constant und ohne Zersetzung bei 162° (Temp. des Paraffinbades 180°). Die Analyse ergab Folgendes:

- 0.1573 g Substanz ergaben 0.3313 g Kohlensäure und 0.1112 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$		Gefunden	
C	57.39	57.44	pCt.
H	7.82	7.86	»
O	34.78	—	»

Das spec. Gewicht mit einem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt, wurde zu

$$d \frac{20}{4} = 1.07115.$$

gefunden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 128.

Der α -Acetglutarsäureester reagirt mit Ammoniak und Alkylaminen unter Bildung von Amido- resp. Alkylamidoderivaten des α -Aethylidenglutarsäureesters, die sich durch Condensation unter Abspaltung von Alkohol in Lactame überführen lassen.

Bonn, den 20. Januar.

**51. J. W. Brühl: Ueber die Messung der Brechungs-
exponenten bei höheren Temperaturen mittelst des Total-
reflectometers.**

(Eingegangen am 24. Januar.)

Die Bestimmung der Brechungsindices bei höheren Temperaturen bietet bekanntlich nicht geringe Schwierigkeiten. Da neuerdings für chemische Zwecke das Bedürfniss zur Feststellung der Refraktionsverhältnisse nicht nur der flüssigen, sondern auch der gewöhnlich festen Körper im geschmolzenen Zustande sich immer mehr geltend macht, so habe ich mir die Ausarbeitung bequemer und zugleich genauer experimenteller Methoden zur Aufgabe gestellt. Durch die überaus glückliche Anwendung, welche das Princip der Totalreflexion in dem sogenannten Refractometer von Pulfrich gefunden hat, ist dieses Instrument zu einem handlichen Requisit für die Praxis des chemischen Laboratoriums geworden. Es lag daher nahe, zunächst für diesen Apparat ein geeignetes Verfahren ausfindig zu machen. Im Folgenden ist ein solches, nachdem es sich durch längere Anwendung bewährt hat, beschrieben. Später gedenke ich eine Methode für nach Meyerstein'schem Princip gebaute Spectrometer mitzuthemen.

Bei dem Pulfrich'schen »Refractometer für Chemiker«, wie es in Fig. 9 dargestellt ist, befindet sich die zu untersuchende flüssige oder zu verflüssigende Substanz in einem oben und unten offenen Glasrohr, welches auf eine horizontal gelegte Kathetenfläche eines rechtwinkligen Vollprismas von Flintglas aufgekittet ist. Dieses den Boden des Flüssigkeitsgefäßes bildende Prisma ruht auf einem soliden metallenen Stativ, welches sich wiederum mit dem eisernen Fusse des Apparates in directer Berührung befindet. Die dem Untersuchungsobjecte zugeführte Wärme wird daher durch das Prisma und die Metalltheile beständig nach unten abgeleitet und es bedurfte mancher Versuche, um die hieraus hervorgehenden Schwierigkeiten zu überwinden. Es zeigte sich, dass zur Erhaltung einer constanten Temperatur kein Thermostat allein genügt, sondern dass ferner ein Rührwerk hinzu kommen muss,