

108. William Orren Emery: Beiträge zur Kenntniss der Tricarballylsäure.

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Publication über diesen Gegenstand erlaubte ich mir über den Methylester, das Amid, das Chlorid und das Anilid der Tricarballylsäure kurzen Bericht zu erstatten. Die im Heft 2 der Berichte dieses Jahres (S. 311) veröffentlichten Untersuchungen von K. Auwers¹⁾ veranlassen mich zu folgenden Mittheilungen.

Tricarballylanhydridsäure, $C_6H_6O_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man zwei Wege einschlagen, erstens Destillation der Säure unter stark vermindertem Druck und zweitens Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure. Das Verhalten der Tricarballylsäure ist schon von Däumichen²⁾ studirt worden. Derselbe erhielt eine Substanz, der er die Formel $C_{16}H_{14}O_{11}$ und den Namen Acetyltricarballylsäureanhydrid beilegt. Däumichen nimmt an, die Acetylgruppe habe den Methinwasserstoff ersetzt, jedoch konnte er einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme nicht liefern. Wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde, entsteht aus dem zuerst von Miehle³⁾ und dann neuerdings von mir⁴⁾ beschriebenen β -Acettricarballylsäureester durch Verseifen mit Salzsäure jedenfalls nur vorübergehend die β -Acettricarballylsäure, denn das Endproduct dieser Reaction ist die β -Acetylglutarsäure resp. deren Lacton. Da die β -Acettricarballylsäure nicht zu existiren scheint, so wäre die Existenz eines Anhydrides dieser Säure noch problematischer.

Durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Tricarballylsäure erhält man zunächst das Halbanhydrid oder die Tricarballylanhydridsäure vom Schmelzpunkt 132° . Die neue Verbindung wurde in folgender Art bereitet. Tricarballylsäure wurde bis zur Auflösung mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht und das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum über Natronkalk entfernt. Nach einigen Stunden war das Reactionsproduct zu einer festen aus Warzen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Zum Zweck der Analyse wurde das Anhydrid aus einem Gemisch von Chloroform und Eisessig umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 311.

²⁾ Chemiker Zeitung 1889, 13, 217.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 322.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3755.

Man erhält feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 132° . Die Analyse führte zur Formel $C_6H_6O_5$.

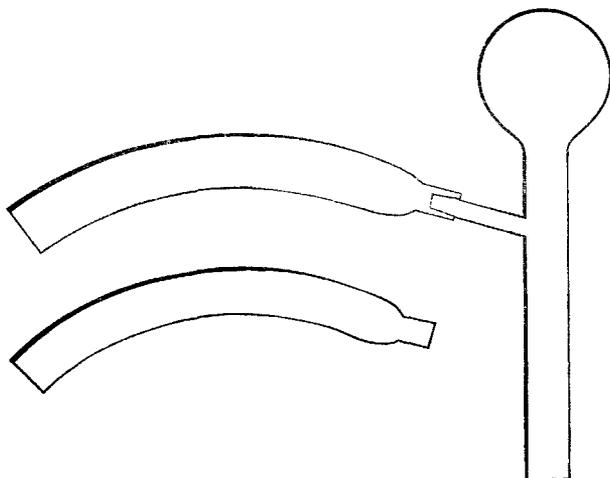
I. 0.1555 g Substanz ergaben 0.2586 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.

II. 0.1525 g Substanz ergaben 0.2544 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_6O_5$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	45.57	45.36	45.49	»
H	3.79	3.97	4.01	»
O	50.63	—	—	»

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Eisessig, schwer dagegen in Aether und Chloroform.

Versuche zur Destillation der Tricarballysäure von Wichelhaus¹⁾ und später von Däumichen²⁾ sind ohne Erfolg geblieben. Unternimmt man die Destillation unter stark vermindertem Druck, so gelingt es leicht die Tricarbalylanhydridsäure in reinem Zustande zu gewinnen. Die Destillation wurde in einem Kolben³⁾ ausgeführt, welcher eine eingeschliffene Vorlage besitzt, wie nebenstehende Figur veranschaulicht.



Die Säure wird in Portionen von 10 g langsam bis auf 240 bis 250° in einem zugedeckten Paraffinbade erhitzt. Bei 233 — 235° destil-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 62.

²⁾ Dissertation, Berlin, 1888.

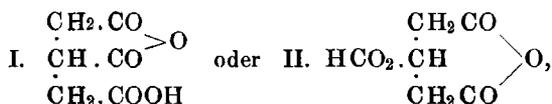
³⁾ Solche Fractionskolben sind nicht nur bei hoch schmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um kleine Flüssigkeitsmengen handelt. Derartige Kölbchen liefert in vorzüglicher Qualität die Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn.

lirt ein farbloses, dickflüssiges, schon in dem kurzen Abflussrohre zu Nadeln leicht erstarrendes Oel. Das Product stellt die Tricarballylanhydridsäure in reinem Zustande dar.

I. 0.1506 g Substanz ergaben 0.2504 g Kohlensäure und 0.0531 g Wasser.
 II. 0.1937 g Substanz ergaben 0.3233 g Kohlensäure und 0.0682 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_6O_5$	Gefunden	
C	45.57	45.35	45.52 pCt.
H	3.79	3.92	3.91 »
O	50.63	—	— »

Die durch Destillation gewonnene Tricarballylanhydridsäure schmilzt bei $131-132^\circ$, krystallisirt aus Eisessig in Form feiner Nadeln und ist offenbar identisch mit der aus der Tricarballylsäure und Acetylchlorid dargestellten Tricarballylanhydridsäure. Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so könnten zwei Formeln in Betracht kommen:



wovon mir die erstere als die wahrscheinlichere erscheint. Durch weitere Einwirkung von Acetylchlorid auf die Tricarballylanhydridsäure hoffe ich zu dem zweiten Anhydrid der Tricarballylsäure gelangen zu können.

Tricarballylanhydridsäure und Ammoniak.

Eine ätherische Lösung der Tricarballylanhydridsäure wird mit trockenem Ammoniak gesättigt. Der entstandene weisse voluminöse Niederschlag wird rasch filtrirt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Product bildet ein weisses, äusserst hygroskopisches Pulver, welches der Analyse nach das saure Ammoniumsalz der Tricarballylaminsäure darstellt.

Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 760, Temp. = 7.5° , Vol. = 20 ccm.

	Berechnet			Gefunden
	für $C_6H_{15}N_3O_5$	$C_6H_{12}N_2O_5$	$C_6H_{10}N_2O_4$	
N	20.10	14.58	16.09	14.70 pCt.

Ein Silbersalz daraus dargestellt, ergab folgendes Resultat.
 0.1314 g Substanz lieferten 0.0727 g Silber.

	Ber. für $C_6H_7NO_5Ag_2$	Gefunden
Ag	55.53	55.33 pCt.

Aus der Tricarballylanhydridsäure und trockenem Ammoniak entsteht also das saure Ammoniumsalz der Tricarballylaminsäure, welche ihrerseits mit Silbernitrat das neutrale Silbersalz der Tricarballylaminsäure liefert.

Tricarballylanhydridsäure und Phenylhydrazin.

Um die Tricarballylmonophenylhydrazidosäure darzustellen, wird die Tricarballylanhydridsäure in absolutem Aether gelöst, darauf mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Ausser einer Trübung der ätherischen Lösung konnte keine Reaction wahrgenommen werden. Beim Verdunsten des Aethers wurde ein nicht erstarrender Syrup erhalten, welcher sich in Wasser mit saurer Reaction löst. Zur Analyse wurde das Kalksalz dargestellt, indem eine wässrige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat heiss übersättigt und das vom überschüssigen Kalk erhaltene Filtrat bis zur Trübung mit Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das, bei 100° getrocknet, folgendes Resultat ergab:

0.1460 g Substanz lieferten 0.0270 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_5Ca$	Gefunden
Ca 18.42	18.49 pCt.

Demnach liegt das Calciumsalz der Tricarballylmonophenylhydrazidosäure vor.

Tricarballylanhydridsäure und Anilin.

Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Da kein Niederschlag entstand, wurde der Aether verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus einem dickflüssigen, nicht erstarrenden Syrup, woraus das Silbersalz dargestellt wurde.

0.1040 g Substanz ergaben 0.0480 g Silber.

0.1140 g Substanz ergaben 0.0526 g Silber.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_5Ag_2$	Gefunden
Ag 46.45	46.15 46.14 pCt.

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Silbersalz der Tricarballylmonanilidosäure vorliegt.

Wird das Rohproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Tricarballylsäure kurze Zeit mit Anilin erhitzt, so entsteht unter Anderem die Tricarballylanilsäure. Um letztere zu gewinnen, wird die Schmelze mehrmals mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt ein Körper in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 137° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{11}NO_4$.

0.1526 g Substanz ergaben 0.3451 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.

0.2396 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 773, Temp. = 8°, Vol. = 12.5 ccm.

Ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$	Gefunden
C 61.80	61.67 — pCt.
H 4.72	4.91 — »
N 6.01	— 6.40 »
O 27.47	— — »

Das Silbersalz ergab Folgendes:

0.1017 g Substanz lieferten 0.0322 g Silber.

Ber. für $C_{13}H_{10}NO_4Ag$		Gefunden	
Ag	31.76		31.66 pCt.

Die Tricarballylanilsäure ist schon von Däumichen¹⁾ dargestellt worden.

Tricarballylanhydridsäure und *o*-Toluidin.

Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge *o*-Toluidin versetzt und darauf der Aether verdunsten lassen, wobei weisse harte Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 143° resultirten. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Productes führte zur Formel der Tricarballylmono-*o*-toluidosäure.

0.1548 g Substanz ergaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.

0.1880 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 751.5, Temp. = 5° , Vol. = 8.8 ccm.

Ber. für $C_{13}H_{15}NO_5$		Gefunden	
C	58.87	59.04	— pCt.
H	5.66	5.77	— »
N	5.28	—	5.66 »
O	30.19	—	— »

Die Tricarballyl-*o*-toluidosäure ist in heissem Wasser löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht zunächst die Tricarballyl-*o*-toluylsäure. Das Reactionproduct wurde aus Wasser umkrystallisirt. Blendend weisse Warzen vom Schmelzpunkt 152° wurden erhalten. Die Analyse führte zur Formel $C_{13}H_{13}NO_4$.

0.1504 g Substanz ergaben 0.3480 g Kohlensäure und 0.0734 g Wasser.

0.2076 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762.5, Temp. = 1° , Vol. = 10 ccm.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_4$		Gefunden	
C	63.16	63.10	— pCt.
H	5.26	5.40	— »
N	5.67	—	6.01 »
O	25.91	—	— »

Tricarballylamidimid, $C_6H_8N_2O_3$,

Wie ich in meiner vorigen Publication²⁾ mittheilte, schien es mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass das Tricarballylamid durch geeignete Behandlung in das Tricarballylamidimid übergeht. Die Erfahrung hat in der That gezeigt, dass das Tricarballylamid verhältniss-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1889, 13, 217.

²⁾ loc. cit.

mässig leicht Ammoniak verliert. Die Reaction wurde in folgender Art ausgeführt. Das Triamid wurde so lange im Oelbade bei 220° erhitzt, bis ein Entweichen von Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen war. Beim Erkalten erstarrte das dunkelbraune Reactionsproduct glasartig. Die Schmelze wurde in verdünntem Alkohol gelöst und kurze Zeit mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirten weisse harte Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 173°. Die Analyse führte zur Formel C₆H₈N₂O₃.

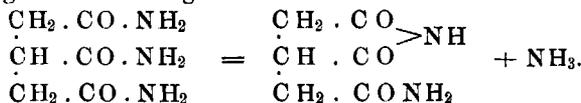
0.1500 g Substanz ergaben 0.2556 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

0.1503 g Substanz ergaben 0.2535 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

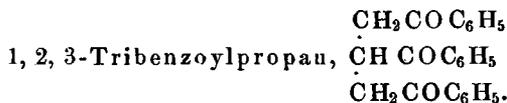
0.1520 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 766, Temp. = 5°, Vol. = 22.5 ccm.

	Ber. für C ₆ H ₈ N ₂ O ₃		Gefunden		
C	46.15	46.47	46.01	—	pCt.
H	5.13	5.47	5.34	—	»
N	17.95	—	—	18.26	»
O	30.77	—	—	—	»

Das Tricarballylamidimid entsteht aus dem Tricarballylamid wohl nach folgender Gleichung:



Die neue Verbindung ist schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht dagegen in Wasser. Das Tricarballylamidimid hat Däumchen¹⁾ ebenfalls dargestellt.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Tricarballylchlorid mit einem grossen Ueberschuss von Benzol versetzt und am Rückflusskühler angebracht. In dies Gemisch wurde Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen und zwar kamen auf 10 g Tricarballylchlorid etwa 25 g Aluminiumchlorid. Die Einwirkung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Flüssigkeit erwärmte sich und nahm unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure allmählich eine dunkle Farbe an. Nach 24 Stunden wurde das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen, dazu noch etwas Salzsäure gefügt, die Benzolschicht abgehoben, das Benzol abdestillirt und der Rückstand nach dem Auskochen mit verdünnter Sodalösung aus Alkohol umkrystallisirt. Strohhgelbe Nadeln

¹⁾ Chemiker Zeitung 1889, 13, 217.

vom Schmelzpunkt 137° wurden erhalten. Die Analyse führte zur Formel des Tribenzoylpropans $C_{24}H_{20}O_3$.

0.1500 g Substanz ergaben 0.4428 g Kohlensäure und 0.0767 g Wasser.

0.1504 g Substanz ergaben 0.4452 g Kohlensäure und 0.0784 g Wasser.

0.1513 g Substanz ergaben 0.4482 g Kohlensäure und 0.0791 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_3$	Gefunden		
C	80.90	80.51	80.73	80.79 pCt.
H	5.62	5.68	5.79	5.81 »
O	13.48	—	—	— »

Wird das neue Triketon mit Phenylhydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so findet eine Abspaltung von Wasser statt. Zur Reinigung der entstandenen Verbindung wird das Reactionsproduct in wenig Eisessig gelöst und diese Lösung dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Das gebildete Hydrazon fällt als weisse bis gelbe Flocken nieder, welche beim Trocknen ein dem Colophonium ähnliches Aussehen annehmen. Der Schmelzpunkt des Hydrazons liegt bei $57-60^{\circ}$.

0.1100 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. 766.5, Temp. 8.5° , Vol. 5.5 ccm.

0.2502 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. 757, Temp. 22° , Vol. 13.5 ccm.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{30}H_{26}N_2O_2$	$C_{36}H_{32}N_4O$	$C_{42}H_{38}N_6$		
C	80.72	80.59	80.51	—	— pCt.
H	5.83	5.97	6.07	—	— »
N	6.28	10.45	13.42	6.07	6.08 »

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Monohydrzon des 1, 2, 3-Tribenzoylpropans entstanden ist, und ferner wird aus der Zusammenstellung ersichtlich, dass eine Elementaranalyse keine Entscheidung zu liefern im Stande wäre.

Bonn, den 16. Februar.