

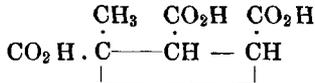
Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_6$.

Procente: C 52.18, H 6.09.

Gef. » » 51.83, » 6.28.

Die Beständigkeit des Esters gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda im Vereine mit der procentischen Zusammensetzung beweist seine Natur als Trimethylenderivat. Die Verseifung mit kochender Natronlauge führt zu

Methyltrimethylen-1, 2, 3-tricarbonensäure,



Scheidet sich bei sehr weitem Concentriren der Aetherlösung als harte Krystallkruste ab. Oder besser wird langsam Ligroin zugesetzt, wodurch farblose Wärzchen erhalten werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_6$.

Procente: C 44.68, H 4.26.

Gef. » » 44.42, » 4.36.

Schmp. 191° ohne Zersetzung. Ist gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig. Es sind drei stereoisomere Verbindungen dieser Constitution denkbar. Dass in dem vorliegenden Falle zwei Carboxyle auf einer Seite der Ringebene sich befinden, darauf deutet das Verhalten beim Erhitzen hin; es destillirt dabei ein farbloses, bald erstarrendes Oel, wahrscheinlich das Anhydrid.

Die Säure bedarf beim Titriren mit Normalnatronlauge zur Neutralisation genau die drei Carboxylen entsprechende Menge des Alkalis und die Basicität ändert sich beim Kochen mit Natronlauge, wie ein genauer Versuch bewies, durchaus nicht.

Aciditätsbestimmung	ccm Normalnatronlauge	
	I	II
Ber. für $C_4H_5(CO_2H)_3$	3.8	3.5 pCt.
Gef. bei directem Titriren	3.5	3.5 »
» nach Kochen mit Natronlauge	—	3.5 »

Die Substanz kann demnach keine Lactonsäure, sondern nur ein Trimethylenderivat sein.

Oxydationsversuche behufs Verwandlung der Methylgruppe in Carboxyl wurden mit Permanganat und mit Salpetersäure angestellt. Erstere, in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad ausgeführt, lieferten nach 20stündigem Erhitzen mehr als 50 pCt. des Ausgangsmaterials unverändert wieder zurück (die Aciditätsbestimmung I ist mit so wiedergewonnener Säure angestellt). An Permanganat war etwa der vierte Theil der Theorie verbraucht worden. Vielleicht ist die Isolirung der gesuchten Tetracarbonensäure nur an deren ungünstigen, die Aetherextraction erschwerenden Eigenschaften gescheitert. — Eine

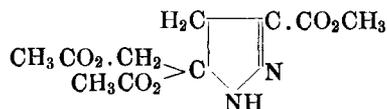
kleine Menge der Methyltrimethylentricarbonsäure wurde ferner 6 Stdn. mit verdünnter Salpetersäure gekocht und die resultirende Säure mittels schwer löslichen Bleisalzes isolirt. Sie schmilzt unzersetzt bei 191°. Ausser dem Nachweis, dass nicht etwa Oxalsäure vorliegt — das Product löst sich in warmer conc. Schwefelsäure zwar auch farblos, aber ohne jede Gasentwicklung — konnte die Substanz vorläufig nicht näher charakterisirt werden. Vielleicht stellt sie das Ausgangsproduct vor.

163. Eduard Buchner und Hans Dessauer:
Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester.
 (Eingegangen am 22. März.)

VII. Itaconsäureester und Diazoessigester¹⁾.

Itaconsäuremethylester (Fraction von 115—120° bei 25 mm Quecksilberdruck) und die Diazoverbindung, in molecularen Mengen gemischt, vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ohne dass Wärmebildung zu bemerken wäre. Nach mehrwöchigem Stehen ist das Oel fast farblos und sehr dickflüssig geworden; es erstarrt meist von selbst zu einem festen Kuchen und darf die Ausbeute an krystallisirtem Product als eine sehr gute bezeichnet werden. Dasselbe, aus Aether oder kochendem Wasser umkrystallisirt, ist reiner.

Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester,



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$.

Procente: C 46.51, H 5.43, N 10.85.

Gef. » » 46.55, 46.30, » 5.78, 5.50, » 10.87, 11.19.

Schmelzpunkt 91°. Bildet farblose, sammtartige, verfilzte¹⁾ Nadelchen. Wahrscheinlich werden die beiden nicht substituirten Wasserstoffatome an Kohlenstoffatom (4) gebunden sein; entsprechende Constitution besitzt wenigstens das Additionsproduct zwischen Acrylester und der Diazoverbindung, der Pyrazolin-3.5-dicarbonester²⁾, und beide Substanzen zeigen sehr grosse Analogie (Bildung schon in der Kälte, Zerfall bei der Stickstoffabspaltung in einen gesättigten und einen ungesättigten Ester). Ist stellungsisomer mit Pyrazolintricarbonessig-

¹⁾ Vergl. die beiden vorhergehenden Abhandlungen.

²⁾ Ann. d. Chem. 273, 233.