

Schliesslich sind in Fig. 3 die Projectionen der experimentell erhaltenen Curven auf den $T'T$ (\curvearrowright) und $T'T$ (\curvearrowleft) Ebenen angegeben. Hier sind die Curven $A_R B_R$ und $A_L B_L$ die beiden Projectionen der Curve AB der Fig. 2, während $I_R A_R$ und $I_L A_L$ resp. $L_R A_R$ und $L_L A_L$ den Curven IA resp. LA von Fig. 2 entsprechen.

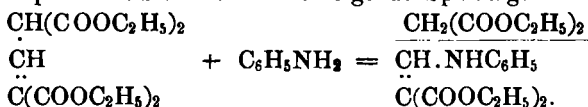
Hrn. Prof. van 't Hoff, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Versuche ausgeführt wurden, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Wilmsdorf, Juli 1897. Laboratorium von Prof. van 't Hoff.

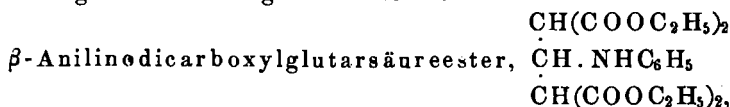
310. Max Guthzeit: Ueber ein Additionsproduct von Anilin an Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Nach Versuchen von Band ¹⁾, die durch Ruhemann ²⁾ und Morrell bestätigt wurden, erleidet der obengenannte Ester schon bei Zimmertemperatur durch Anilin die folgende Spaltung:



Mit Studien beschäftigt, welche die Aufklärung dieses und ähnlicher Zersetzungs Vorgänge bezwecken, ist es mir nun gelungen, durch Milderung der Einwirkungsverhältnisse den



als Zwischenproduct der erwähnten Spaltung zu gewinnen.

Setzt man zu einer eisgekühlten, etwa 14-procentigen Aethermischung des Dicarboxylglutaconsäureesters allmählich unter Umschütteln eisgekültes Anilin hinzu (auf 1 Mol. Ester etwa 3—5 Mol. Anilin) und schüttelt nach 24-stündigem Stehen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, so hinterbleibt aus der verdunsteten Aetherschicht ein gelbes Oel, welches sehr bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Rohproduct entspricht nahezu theoretisch der bei Addition von 1 Mol. Anilin an 1 Mol. Ester zu erwartenden Menge. Zur weiteren Reinigung wurde die Masse auf einen Thonscherben gestrichen und dann in warmem Petroläther (Sp. 25—50°) gelöst. Das sich beim Erkalten abscheidende Oel krystallisiert sehr bald in zu Wäzchen vereinigten, spitzen Prismen, die nun bei 46—47° schmelzen und folgende Analysenwerthe ergaben:

¹⁾ Ann. d. Chem. 285, 144.

²⁾ Diese Berichte 27, 2744.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{29}NO_8$.

Procente: C 59.57, H 6.85, N 3.31.

Gef. » » 59.36, 59.64, » 7.00, 6.92, » 3.96, 3.73.

Der β -Anilinodicarboxylglutarsäureester wird mit Ausnahme von Wasser und Petroläther von allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Er hat schwach basische Eigenschaften. Seine Aetherlösung, mit trockenem Salzsäuregas behandelt, hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine bräunlich-rothe, halbfeste Masse, welche im Vacuum ständig Salzsäure abgibt.

Von dem eingangs erwähnten β -Anilinoäthylen- α -dicarbonsäureester, $CH(NHC_6H_5):C(COOC_2H_5)_2$, welcher bei 48° schmilzt, unterscheidet sich die neue Verbindung ausser durch die Analysenzahlen (C 63.88, H 6.47, N 5.33 ber. für $C_{14}H_{17}NO_4$), und durch die Krystallform — dieser Ester bildet grosse rhombische Tafeln — ferner auch durch seine Farbenreactionen. So giebt der Aethylener in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Eisenchlorid zunehmende Blaufärbung und mit etwas Kaliumbichromat sofort ebenfalls tiefblaue Färbung, die allmählich in Weinroth übergeht, während das Glutarsäurederivat sich im ersteren Falle nur gelb und im zweiten schmutzig bräunlich färbt.

Entsprechend der Auffassung als β -Anilinodicarboxylglutarsäureester und als Zwischenproduct des früher beobachteten, oben angegebenen, eigenthümlichen Spaltungsvorganges zwischen Dicarboxylglutaconsäureester und Anilin erleidet nun die Verbindung folgende Zersetzungen.

Uebergiesst man den Ester mit Anilin, so löst er sich darin auf, und behandelt man nach 14-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salzsäure und Aether, so hinterbleibt aus dem Letzteren ein Oel, welches nicht mehr zur unveränderten Verbindung erstarrt. Dagegen gelingt es durch Anrühren mit kaltem Petroläther das Oel in zwei Schichten zu trennen, von welchen die obere eine stark nach Malonsäureester riechende Flüssigkeit hinterlässt, während die untere bräunliche sehr bald in den grossen charakteristischen Tafeln des β -Anilinoäthyldicarbonsäureester (Schmp. 48° und die ihm eigenen Farbenreactionen zeigend) krystallisirt.

Eine andere Probe des Esters liess beim Erhitzen im Wasserdampf, neben einer geringen Menge alsbald auskrystallisirenden Anilinoäthylenesters, eine entsprechende Menge Malonsäureester übergehen, welcher durch quantitative Ueberführung mittels Anilin bei $170-180^\circ$ in Malonanilid (Schmp. $222-223^\circ$) gekennzeichnet wurde.

Dieses Verhalten des β -Anilinodicarboxylglutarsäureesters erinnert übrigens durchaus an die Spaltungen, welche J. Goldstein¹⁾ bei

¹⁾ Diese Berichte 28, 1450.

den Additionsproducten aromatischer Basen an Benzal- und Furfural-Malonsäureester beobachtete, wobei u. A. der Phenylhydrazidobenzylmalonester beim Erhitzen auf 160° sich im folgenden Sinne zersetzt:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \quad + \quad \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$

$$\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5.$$

Auf die Gewinnung von Anlageungsproducten anderer Basen an den di- und monocarboxylirten Glutaconsäureester soll das weitere Streben gerichtet sein und ist es Hrn. Laska auch schon gelungen, aus dem letzteren Ester die entsprechende Anilinverbindung und ihr ziemlich beständiges, salzsaures Salz darzustellen, worüber die Studien noch im Gange sind.

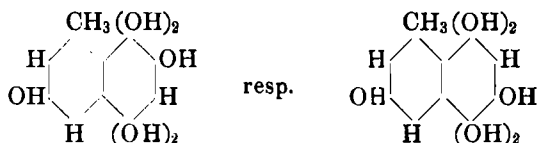
I. Chem. Univ.-Laboratorium in Leipzig.

311. W. v. Miller und Rohde: Ueber Carminsäure.

[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ausgehend von der Constitution des β -Bromcarmins hatten wir vor mehreren Jahren für die Carminsäure die Formeln



aufgestellt ¹⁾.

Der Durchschnitt unserer Analysen ²⁾ sowie derer von Warren de la Rue ³⁾ stimmte zwar mit diesen Formeln nicht recht überein, da aber bis dahin Carminsäure nur in amorphem Zustande bekannt war, so schrieben wir diese Differenz einer noch nicht völligen Reinheit der Säure zu.

Etwa ein Jahr nach unserer Mittheilung veröffentlichten Schunck und Marchlewski ⁴⁾ ebenfalls eine Arbeit über Carminsäure, in der sie das Glück hatten, über die lange vergeblich versuchte Darstellung von krystallisirter Carminsäure berichten zu können. Diese krystallisirte Säure lieferte den genannten Forschern Zahlen, welche denen für obige Formeln ausserordentlich nahe kommen (gef. 54.78 pCt. C und 5.08 pCt. H, berechnet 55 pCt. C und 5 pCt. H). Des Ferne-

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **26**, 2655.

²⁾ loc. cit. S. 2655.

³⁾ Ann. d. Chem. **64**, 18 und 19.

⁴⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte **27**, 2979.