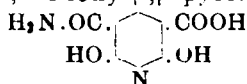


Monoamid der  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta, \beta'$ -pyridindicarbonsäure,



Das Dioxycyanocarbonsamidpyridin wird mit viel überschüssiger Kalilauge gekocht, indem man die Flüssigkeit stark eindampft: am Ende der Operation ist eine Ammoniakentwicklung merklich. Durch Salzsäurezusatz wird eine farblose Substanz gefällt, welche aus Wasser mit Thierkohle in weissen Nadelchen krystallisirt. Sie ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol wenig löslich und schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei  $213^\circ$ . An der Luft getrocknet, erweist sie sich als frei von Krystallwasser, wie aus folgenden Analysenangaben ersichtlich ist; Letztere führen zur oben angegebenen Formel.

0.2294 g Sbst.: 0.3568 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1320 g Sbst.: 17.4 ccm N ( $28.5^\circ$ , 757.6 mm corr.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 42.42, H 3.03, N 14.14.

Gef. » 42.38, » 3.74, » 14.52.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

#### 486. G. Errera und F. Perciabosco: Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung am 8. October von Hrn. F. Sachs.)

Vorliegende Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, den Dicyanbernstensäureester darzustellen (welcher uns dann zu weiteren Versuchen dienen sollte), in der Annahme, dass die Reaction zwischen Halogenen und Natriumcyanessigester mit derjenigen, welche zwischen Halogenen und Natriummalonsäureester stattfindet, und durch welche bekanntlich Acetylentetracarbonsäureester entsteht, parallel wäre. Die Wirklichkeit entsprach aber keineswegs unserer Erwartung, da sich statt des erwarteten Productes eine Reihe anderer Verbindungen bildete, deren Untersuchung wegen ihrer Anzahl sowohl als auch in Folge ihrer Veränderlichkeit, welche ihre Trennung umständlich machte, Schwierigkeiten bot.

Da die Resultate noch nicht endgültig sind, hätten wir, unserem Wunsch gemäss, die vorliegende Mittheilung verschoben, wenn nicht eine in den Proceedings Chem. Soc. 16, 114—115 jüngst erschienene Abhandlung von Jocelyn Field Thorpe und W. J.

Young, welche uns nur durch das Referat des Chemischen Centralblatts 1900, II, 38 bekannt ist, dazu veranlasst hätte, den gegenwärtigen Zustand unserer Arbeit bekannt zu machen.

Vorliegende Mittheilung scheint uns um so nothwendiger, als die eben genannten Forscher behaupten, sie hätten durch die Einwirkung von Jod in ätherischer Lösung auf Natriumcyanessigester (unter Umständen, die aus dem Referat nicht deutlich hervorgehen) den Dicyanbernsteinsäureester erhalten, welchen wir umsonst gesucht haben, und denselben als eine aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirende bei 120° schmelzende Substanz beschreiben, während wir unter anderen eine Verbindung erhalten haben, deren Schmelzpunkt fast der gleiche (119°) und deren Zusammensetzung ähnlich ist, die aber ein höheres Molekulargewicht hat und, wie weiter unten erklärt wird, einen Trimethylenkern enthält.

Die Operation lässt sich nicht, wie bei der Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters, mit Alkohol als Lösungsmittel ausführen, da die Producte, welche sich unter solchen Umständen bilden, sich dann weiter zersetzen. Am besten wird die Natriumverbindung des Cyanessigesters in Aether dargestellt und die theoretische Menge Jod, in Aether gelöst, oder Brom tropfenweise zugegeben. Die Reaction ist in beiden Fällen die gleiche: der anfangs farblose Aether, in welchem die Natriumverbindung vertheilt ist, färbt sich dann stark braunroth. Durch Wasserzusatz wird die feste Substanz nur theilweise gelöst, während ein anderer Theil, hauptsächlich zwischen der unteren, wässrigen, stark alkalischen Schicht und dem darüber schwimmenden Aether, schwebend bleibt.

Die feste Substanz, welche, mit Wasser gewaschen, fast weiss wird, krystallisirt man aus verdünntem Alkohol oder Benzol um; sie scheidet sich in farblosen, bald nadelförmigen, bald flachen Krystallen, die bei 119° schmelzen, ab (Substanz A).

Aus der mit Natriumbisulfit versetzten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung scheidet sich, der Concentration gemäss, entweder eine flüssige, bald erstarrende oder dieselbe unmittelbar krystallisirte Substanz ab (Substanz B). Die Lösung lässt man etwa eine Stunde stehen, bis sich der Niederschlag ganz abgeschieden hat, und filtrirt dann.

Aus den Mutterlaugen scheidet sich dann im Laufe der Zeit eine neue, in langen, gelblich-weissen, bei 70° schmelzenden Nadeln gut krystallisirte Substanz ab (Substanz C). Die gleiche Verbindung scheidet sich auch aus dem angesäuerten Waschwasser der Substanz A nach und nach ab. Die Bildung von C geschieht sehr langsam und ist erst nach einigen Tagen vollständig; es ist sicher kein Krystallisationsvorgang, sondern eine langsame Zersetzung der Substanz B in der sauren Flüssigkeit.

Im Gegensatz zu Substanz C, welche einen scharf charakterisirten, chemischen Körper darstellt, ist B, ein krystallinisches, bei etwa 145° schmelzendes Pulver, wahrscheinlich nur ein Gemisch. Diese Frage haben wir allerdings nicht lösen können, da die Veränderlichkeit der Substanz den Lösungsmitteln gegenüber deren Reinigung nicht gestattete. Ihre nahe Verwandtschaft zu Substanz C erhellt daraus, dass sie sich in warmer, concentrirter Salzsäure löst und in eine Chlorverbindung umwandelt, welche sich beim Abkühlen gut krystallisirt abtrennt und, mit Wasser gekocht, in Substanz C übergeht.

Der aus der ursprünglichen Operation übrig gebliebene Aether wird mit verdünnter Natronlauge wiederholt, so lange er sich roth färbt, dann mit schwach angesäuertem und endlich mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es bleibt eine dicke, schwach gefärbte Flüssigkeit übrig, die man mit Wasser in einer Schale kocht, um den in ihr noch enthaltenen, unveränderlichen Cyanessigester zu vertreiben; der allmählich erstarrende Rückstand wird auf unglasirter Thonplatte getrocknet und in wenig Benzol gelöst. Aus der Lösung krystallisirt langsam eine kleine Menge der bei 119° schmelzenden Substanz A; mit Petroleumäther versetzt, liefert die Mutterlauge eine sich abscheidende neue Verbindung, welche in Benzol viel löslicher ist und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol in schönen, glänzenden, bei etwa 70° schmelzenden Krystallen erscheint (Substanz D), welche trotz der fast zusammenfallenden Schmelzpunkte mit C nichts Gemeinschaftliches haben. Die Laugen, welche zum Waschen des Aethers gedient haben, werden angesäuert und mit frischem Aether geschüttelt, wobei sie an Letzteren eine zähe, stark saure Flüssigkeit abgeben, welche im Exsiccator theilweise als strahlig-faserige Masse krystallisirt und als Cyanessigsäure erkannt wurde.

In einer zweiten Reihe von Darstellungen wurde, anstatt den Natriumcyanessigester mit Brom oder Jod zu behandeln, zuerst der Bromcyanessigester dargestellt und derselbe auf die in Aether vertheilte entsprechende Menge Natriumcyanessigester einwirken gelassen. Im Ganzen war das Resultat das gleiche wie bei dem ersten Verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dass ein geringer Wasserzusatz aus dem Product der ursprünglichen Reaction neben der Substanz A (Schmp. 119°) eine andere fällt, welche Dank ihrer Unlöslichkeit in Benzol von der Ersteren getrennt werden kann. Diese neue Verbindung E, welche aus Wasser und Weingeist in gelben, dicken, gut entwickelten Tafeln krystallisirt und bei 245° schmilzt, hinterlässt, wenn auf Platinblech verbrannt, einen aus Bromnatrium bestehenden Rückstand, der vielleicht als Verunreinigung darin enthalten ist. Sie steht in ge-

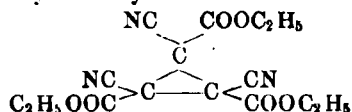
netischer Beziehung zu B und C, da aus Salzsäurelösungen sich die üblichen Nadeln der bei 70° schmelzenden Substanz C scheiden.

Der Monobromcyanessigester wurde dargestellt, indem man Cyanessigester mit der theoretischen Brommenge in Gegenwart von Wasser bis zur vollständigen Entfärbung schüttelte und die entstandene, schwere, ölige Flüssigkeit in vacuo fractionirt destillirte. Der Geruch, obwohl schwächer, ähnelt demjenigen des Chlorpikrins; der Siedepunkt ist bei 40 mm Druck etwa 135°.

Die zahlreichen, von uns erhaltenen Substanzen, obschon nicht alle analysirt und genau charakterisirt werden konnten, enthalten wahrscheinlich eine dreigliedrige Kohlenstoffkette und zerfallen in zwei Abtheilungen. Die eine umfasst B, C, E, deren zwei erste Glieder sich als Säuren verhalten, da sie die Carbonate zersetzen und mit Basen orangerothe Salze bilden; ihre Zusammensetzung haben wir zwar noch nicht festgestellt, doch sind sie wahrscheinlich Glutaconsäureabkömmlinge. Die andere Abtheilung besteht aus A und D, welche nicht sauer reagieren und sich zwar mehr oder weniger leicht in Basen lösen, aber nur indem sie sich dabei verseifen; diese Verbindungen dürften den Trimethylenring (A zweifellos, D wahrscheinlich) enthalten.

Wir wollen uns gegenwärtig auf eine etwas ausführlichere Beschreibung der Substanz A, die als Trimethylenricyantricarbonsäureester zu betrachten ist, beschränken.

Trimethylenricyantricarbonsäureester,



Dieser Ester, welcher, wie oben erwähnt wurde, in bei 119° schmelzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und warmem Benzol leicht (weit weniger in kaltem) und in Petroleumäther kaum löslich. Die Analysen ergaben Folgendes:

0.2275 g Sbst.: 0.4545 g CO<sub>2</sub>, 0.1018 g H<sub>2</sub>O. — 0.2512 g Sbst.: 0.5024 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O. — 0.2451 g Sbst.: 0.4865 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.2772 g Sbst.: 80.8 ccm N (16°, 745.5 mm corr.).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.  
Gef. » 54.44, 54.54, 54.13, » 4.97, 5.06, 4.95, » 12.88.

0.2427 g Sbst., 20.11 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.175°.

0.1977 g Sbst., 21.54 g Benzol: » » 0.125°.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Mol.-Gew. 333. Gef. Mol.-Gew. 345, 340.

Dass der Ester die angegebene Constitution besitzt und nicht (wie aus der Bildungsweise, der Zusammensetzung und dem sehr nahe

stehenden Molekulargewicht auch zu vermuthen wäre) der Tricyantricarballylsäureester ist, erhellt aus seinen Verseifungsproducten. Basen gegenüber ist der Ester nämlich so empfindlich, dass ein Theil desselben verloren ging, als er in einem auf Lakmus kaum alkalisch reagirenden rohen Alkohol warm gelöst wurde. Auch wässrige concentrirte Kalilauge oder Natronlauge löst ihn rasch und mit starker Erwärmung und Ammoniakentwicklung auf. Wenn er mit überschüssigem Barytwasser im offenen Gefäß bis zur vollständigen Vertreibung des gebildeten Ammoniaks gekocht wird, schlägt sich ein weißes Pulver, aus Baryumcarbonat und dem Baryumsalz der Trimethylentetracarbonsäure bestehend, nieder. Wenn man nämlich das Baryum mit Schwefelsäure genau entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade so lange eindampft, bis die Lösung dickflüssig wird, und dann in einem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, so erstarrt es allmählich vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften der Trimethylentetracarbonsäure von Schacherl<sup>1)</sup> und Buchner<sup>2)</sup> besitzt. Sie schmilzt unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung bei 193—194° (Sch. 191°, B. u. 196—198°).

0.6539 g Sbst.: 0.0945 g H<sub>2</sub>O (100°).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.17. Gef. H<sub>2</sub>O 14.44.

0.2906 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.4139 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 38.53, H 2.75.

Gef. » 38.84, » 3.31.

Calciumsalz, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ca<sub>2</sub> + 3½ H<sub>2</sub>O.

0.2606 g Sbst.: 0.1970 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ca<sub>2</sub> + 3½ H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 22.23. Gef. Ca 22.41.

Saures Natriumsalz, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O.

0.3557 g Sbst.: 0.1131 g H<sub>2</sub>O (bei 150°), 0.1658 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 33.64, Na 16.14.

Gef. » 33.69, » 16.00.

Etwas über 200° erhitzt, wird die Trimethylentetracarbonsäure unter Kohlensäureverlust in die Trimethylentricarbonsäure von Schacherl und Buchner umgewandelt. Sie schmilzt bei 215° (Sch. 217°, B. u. 220°.)

0.2583 g Sbst.: 0.3883 g CO<sub>2</sub>, 0.0847 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 41.39, H 3.45.

Gef. » 41.00, » 3.64.

Baryumsalz, (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

0.3450 g Sbst. bei 150° getrocknet: 0.3104 g BaSO<sub>4</sub>.

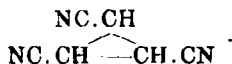
(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 53.14. Gef. Ba 52.91.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 229, 89.

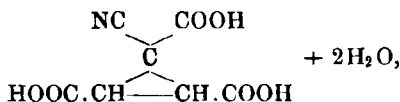
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 284, 197.

Wenn man die Einwirkung des Barytwassers auf Trimethylentrieyantricarbonsäureester mässigt, indem man es kalt und verdünnt in Thätigkeit setzt, erhält man andere Verseifungsproducte, die wir nur in sehr geringer Menge und nicht vollkommen rein erhalten haben, und deren Formeln wir nur mit Vorbehalt geben.

Eine jener Verbindungen scheidet sich aus Wasser in farblosen Krystallen aus, die bei 182—184° schmelzen. Deren Analysenergebnisse entsprechen annähernd dem Tricyantrimethylen:



Die andere krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Nadelchen, welche bei 194—195° unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung schmelzen. Obwohl die Analyse auf die Formel des Monoammoniumsalzes der Trimethylentetracarbonsäure führt, halten wir es nach den sämtlichen Eigenschaften jedoch für wahrscheinlicher, dass hier die Trimethylencyantricarbonsäure,



vorliegt. Das Silbersalz,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_6\text{Ag}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , verpufft beim Erhitzen lebhaft.

Messina, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

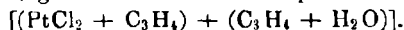
#### 487. Wilhelm Prandtl und K. A. Hofmann: Ueber Platin-Kohlenstoff-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. October.)

Zeise<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Aceton auf Platinchlorid<sup>2</sup> einen Körper von der Zusammensetzung  $\text{PtCl}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  erhalten, den er Acechlorplatin benennt, mit der Bemerkung, man könne ihn hinsichtlich seiner Zusammensetzung auch Mesityloxyd-Platinchlorür nennen. Bei seiner Auffassung des Acetons als Hydrat eines Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_3\text{H}_4$  giebt Zeise diesem Körper die Formel



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 20, 193.