

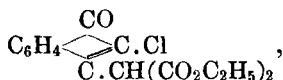
Zur Isolirung des Aethoxychlorindons wurde der gelbe Niederschlag in wenig heissem Alkohol gelöst. Beim ruhigen Stehen krystallisirten dann nach einiger Zeit die gelben Nadeln des Aethoxychlorindons ohne Beimengungen aus.

0.1846 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.2079 g Sbst.: 0.1409 g AgCl.

C₁₁H₉ClO₂. Ber. C 63.21, H 4.32, Cl 17.03.

Gef. » 62.88, » 4.51, » 16.77.

Das Aethoxychlorindon ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Schmp. 69—70°. Es giebt beim kurzen Stehen mit Malonester und Natriumalkoholat denselben Chlorindonmalonester,



der bereits von F. Wiedermann¹⁾ aus Dichlorindon dargestellt ist.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

495. William A. Noyes und Austin M. Patterson:

Ueber die Camphersäure: Synthese der Trimethylparaconsäure.

(Eingeg. am 21. Juli 1902; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. A. Noyes.)

Die Versuche, welche hier beschrieben sind, waren zum Zweck einer Synthese der Camphersäure nach der Bredt'schen Formel ausgeführt. Dieses Ziel ist zwar nicht erreicht worden, doch wurde eine

glatte Synthese der Trimethylparaconsäure, $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, ge-

CO₂H

funden.

Fittig und Jayne²⁾ haben gezeigt, dass Benzaldehyd und bernsteinsaures Natrium, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, sich zu Phenylparaconsäure condensiren. Später haben Fittig und seine Mitarbeiter ähnliche Synthesen mit anderen Aldehyden und auch mit methylbernsteinsaurem Natrium erreicht. Wir haben nun Formaldehyd und Trimethylbernsteinsäure auf diese Weise condensirt.

Trioxymethylen wurde aus einer Formaldehydlösung von 40 pCt. durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen im Vacuum-exsiccator bereitet; 50 ccm der Lösung geben 12 g des getrockneten

¹⁾ Diese Berichte 32, 262 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 97.

Trioxymethylens, welches noch etwa 7—9 pCt. Wasser enthält¹⁾; doch schadet dieser Wassergehalt nichts, wenn man einen entsprechenden Ueberschuss von Essigsäureanhydrid anwendet.

13.5 g trimethylbernsteinsaures Natrium, 3.5 g Trioxymethylen und 9.9 g Essigsäureanhydrid wurden in ein Rohr eingeschmolzen und während 48 Stunden auf 120—140° erhitzt. Es ist wahrscheinlich, dass so langes Erhitzen nicht nothwendig ist; aber bisher sind vergleichende Versuche noch nicht ausgeführt worden.

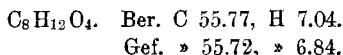
Beim Oeffnen des Rohrs war nur wenig Ueberdruck vorhanden. Die schwachgelbliche Masse wurde in heissem Wasser aufgelöst und mit Wasserdampf zum Abtreiben flüchtiger Beimengungen behandelt, dann wurde eingedampft, mit Chlorwasserstoff angesäuert und mit Aether drei Mal extrahirt.

Der Rückstand der ätherischen Lösung war schon fast reine Trimethylparaconsäure.

0.1562 g Subst. brauchten beim Neutralisiren 8.9 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge, statt 9.1 ccm berechnet. Dieselbe Menge Trimethylbernsteinsäure würde 19.5 ccm Kalilauge brauchen.

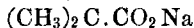
Die Trimethylparaconsäure wurde durch Krystallisiren aus Benzol gereinigt; sie ist in Benzol schwer löslich.

Grössere Mengen werden am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Trimethylparaconsäure schmilzt unter Zersetzung bei 256—257°.



0.1609 g Subst. brauchten 9.26 ccm ⁿ/₁₀-Kalilauge, statt 9.35 ccm berechnet.

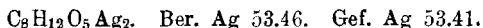
Wenn die Säure mit einem Ueberschuss von Natronlauge einige Stunden erwärmt wird, so geht sie in das Natrium-Salz der Tri-



methylitamsäure, $\text{CH}_3.\overset{\cdot}{\text{C}}.\text{CH}_2.\text{OH}$, über. Die Lösung wurde



mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Das trimethylitamsaure Silber ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es war unendlich krystallinisch und wurde im Vacuumexsiccator bei 45—50° getrocknet.



Der Diäthylester der Trimethylitamsäure wurde durch Erhitzen von 23 g Silbersalz, 25 g Aethyljodid und 25 g Aether unter Rückfluss während einiger Stunden bereitet. Er ist ein schwerflüssiges Oel, welches bei 0° nicht fest wird.

¹⁾ Delapine, Ann. Chim. Phys. [7] 15, 551.

Wir beabsichtigten, aus diesem Ester den Diäthylester der Brom-
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$
tetramethylbernsteinsäure, $\text{CH}_3-\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$, herzustellen, um wo-
möglich durch Condensiren desselben mit Malonsäure-Diäthylester die
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$
Homocamphoronsäure, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$, zu gewinnen.
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$

Zu 8 g Phosphortribromid, welches auf -10 bis -15° abgekühlt war, wurden 10.7 g des Esters allmählich zugegeben. Nach zwei bis drei Stunden wurde auf zerstoßenes Eis gegossen und mit Aether aufgenommen; der Rückstand der Aetherlösung wurde im Vacuumexsiccator getrocknet. Statt des erwarteten Bromesters war aber der Aethyl-

ester der Trimethylparaconsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$, entstan-
 $\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$

den, welcher auch durch Erhitzen von Trimethylparaconsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff auf 100° in zugeschmolzenem Rohre bereitet wurde. Auf letztere Weise hergestellt, wurde der Ester fest und schmolz bei 34.5° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 60.00, H 8.00.
Gef. » 59.23, 59.81, » 8.24, 8.03.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Terre Haute, Indiana, U. S. A., 23. Juni 1902.

496. Alfred Einhorn und August Prettner:

Zur Kenntniss des Triäthyltrimethylentriamins.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1902.)

Das Triäthyltrimethylentriamin liefert mit einem Molekül Jodwasserstoffsäure ein Salz $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}$ vom Schmp. 121° , aus dem sich mit Alkalien die Base wieder abscheiden lässt. Erhitzt man dieses Salz, so geht es in eine isomere Verbindung vom Schmp. 199° über, welche sich in besserer Ausbeute aus dem Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins darstellen lässt und überraschender Weise das Verhalten eines quaternären Ammoniumjodids zeigt. Giebt man nämlich Pottasche zu der wässrigen Lösung der Verbindung, so fällt Letztere unverändert aus, und es gelingt sogar, sie mit Kalilauge abzuscheiden,