

Acetylglykolsäureamid, $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{CO.NH}_2$, Schmp. 93—95° (unscharf), entsteht, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine verdünnte ätherische Lösung von Acetylglykolsäurechlorid leitet. Nach einiger Zeit scheidet sich unter gelinder Erwärmung Salmiak aus. Sobald die Reaction beendet ist, filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit warmem Aether aus, engt das ätherische Filtrat ein und kühlt ab, wodurch das Amid in feinen, weissen Nadeln auskrystallisirt. In grösseren, nadelförmigen Krystallen scheidet sich das Amid aus alkoholisch-ätherischer Lösung aus.

0.1084 g Sbst.: 0.1687 g CO_2 , 0.0572 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 41.02, H 5.98.

Gef. » 41.19, » 5.86.

Die vorstehenden Angaben mögen zur Kennzeichnung der Acetylglykolsäure einstweilen genügen. Wir haben, von dem Acetylglykolsäurechlorid ausgehend, eine grössere Anzahl von Acetylglykolsäure-Abkömmlingen bereitet, über die wir zusammen mit den Ergebnissen unserer Studien über die Chloride anderer acetylirter Hydroxycarbonsäuren eingehend in Ann. d. Chem. zu berichten gedenken. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Acetylmilchsäure unter 11 mm Druck bei 127° und ihr Chlorid unter 11 mm Druck bei 56° siedet.

Poppelsdorf-Bonn, Januar 1903.

90. R. Anschütz und W. Bertram: Ueber den Aufbau der Tetron- α -carbonsäureester und der Tetronsäure.

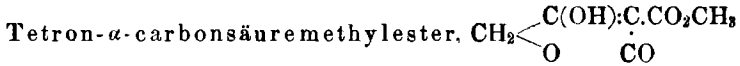
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Wie in der Abhandlung (S. 463): »Ueber eine neue Klasse aromatischer, der Tetronsäure verwandter Verbindungen« mitgetheilt wurde, entsteht durch Umsetzung von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester der β -Oxycumarin- α -carbonsäureester, aus dem man das β -Oxycumarin, die Benzo- oder Phenyl-Tetronsäure, selbst ohne Schwierigkeit gewinnen kann. Es lag der Gedanke nahe, diese Erfahrungen auf die Chloride aliphatischer Hydroxysäuren zu übertragen. Verliehen die Umsetzungen mit Natriummalonsäureester ebenso wie bei dem Acetylsalicylsäurechlorid, so durfte man erwarten, aus den Chloriden acetylirter aliphatischer α -Hydroxysäuren Körper der Tetronsäuregruppe zu gewinnen.

Von dieser Erwägung ausgehend, liess ich in Gemeinschaft mit meinem Privatassistenten Hrn. Dr. W. Bertram das in der vorher-

gehenden Abhandlung von uns beschriebene Acetylglykolsäurechlorid auf Natriummalonsäuremethylester und auf Natriummalonsäureäthylester einwirken. Wir erhielten auf diesem Wege den Tetron- α -carbonsäuremethylester und den Tetron- α -carbonsäureäthylester.



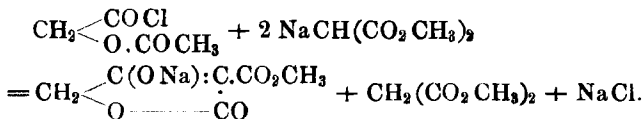
schmilzt bei 171—173° unter Zersetzung. Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man Natriummalonsäuremethylester mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ätherischen Lösung von Acetylglykolsäurechlorid im Verhältniss von einem Molekül Chlorid (20 g) auf etwas mehr als drei Moleküle Natriummalonsäuremethylester (71 g). Die Reaction wird durch zwanzigstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt und die entstandene, orange gelbe, mit Chlor-natrium vermischte Natriumverbindung abfiltrirt. Zerlegt man die Natriumverbindung unmittelbar mit Salzsäure, so scheidet sich ein ölförmiger Körper ab, aus dem sich allmählich geringe Mengen eines bei 69—71° schmelzenden Körpers in schönen Krystallen absondern. Kocht man dagegen vor dem Zusatz der Salzsäure das gelbe Salzgemisch mit Methylalkohol, verdunstet den Methylalkohol und versetzt dann unter Eiskühlung die trockenen Natriumverbindungen mit der berechneten Menge Salzsäure, so scheidet sich zunächst in geringer Menge ein Oel ab, wesentlich Malonsäuremethylester, das in Aether aufgenommen wird. Die davon getrennte wässrige Lösung erstarrt in der Kälte zu einem Brei nadelförmiger Krystalle, die, aus möglichst wenig Methylalkohol umkrystallisirt, sich bei 160° bräunen und bei 171—173° unter Zersetzung schmelzen. Zwei Elementaranalysen gaben auf Tetron- α -carbonsäuremethylester stimmende Werthe:

0.1001 g Sbst.: 0.1690 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₆H₆O₃. Ber. C 45.57, H 3.80.

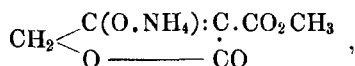
Gef. » 46.04, 45.55, » 3.88, 4.17.

Lässt man das Acetylglykolsäurechlorid auf den Natriummalonsäuremethylester statt in ätherischer in Benzol-Lösung einwirken und erhitzt schliesslich die Benzollösung, in der sich ein anfangs gelblicher, später missfarbig brauner Niederschlag befindet, längere Zeit zum Sieden, so erhält man nach der Behandlung mit Salzsäure unmittelbar den Tetroncarbonsäuremethylester. Es fällt also dann das Kochen des entstandenen Niederschlages mit Methylalkohol weg. Die Reaction kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



Aus dem freien Tetronearbonsäuremethylester wurden das Ammonium- und das Methylammonium-Salz bereitet.

Ammonium-tetronearbonsäuremethylester,



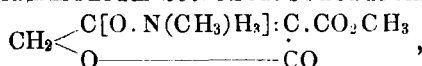
entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die mit Aether (20 ccm) verdünnte Auflösung des Tetronearbonsäuremethylesters (2 g) in Methylalkohol (20 ccm). Nach einiger Zeit scheidet sich die Ammoniumverbindung in äusserst feinen, seidglänzenden Krystallnadeln ab. Bei der Schmelzpunktbestimmung begann sich das Ammoniumsalz gegen 180° zu bräunen und unter Schwarzfärbung zwischen 200° und 205° zu schmelzen. Eine Elementaranalyse der bei 50° getrockneten Verbindung gab stimmende Werthe.

0.1075 g Sbst.: 0.1615 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₆H₉O₅N. Ber. C 41.14, H 5.14.

Gef. » 40.97, » 5.32.

Monomethylammonium-tetronearbonsäuremethylester,



schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° und bildet sich beim Einleiten von trockenem Methylamingas in die methylalkoholisch-ätherische Lösung des Tetronearbonsäuremethylesters. Die Methylammoniumverbindung krystallisirt beim Erkalten der methylalkoholisch ätherischen Lösung in flachen oder schmalen Blättchen. Zwei Analysen gaben auf die Formel C₇H₁₁O₅N stimmende Werthe.

0.1379 g Sbst.: 0.2230 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 7 ccm N (15°, 760 mm).

C₇H₁₁O₅N. Ber. C 44.44, H 5.32, N 7.41.

Gef. » 44.10, » 5.59, » 7.88.

Tetron-α-carbonsäureäthylester, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5, \\ \diagdown \text{O} \text{-----} \dot{\text{C}}\text{O} \end{array}$

Schmp. 124—125°, entsteht bei der Einwirkung von Acetylglykolsäurechlorid auf Natriummalonsäureäthylester entweder in ätherischer Lösung mit darauf folgendem Kochen der Natriumverbindungen mit Aethylalkohol, aber in Benzol, ohne späteres Kochen mit Aethylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols oder des Benzols wird der Rückstand in möglichst wenig Wasser unter Zugabe von Eisstückchen gelöst, filtrirt und mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Die sich abscheidende Oelschicht wird in wenig Aether aufgenommen und von der wässrigen Lösung getrennt, aus der sich in der Kälte reich-

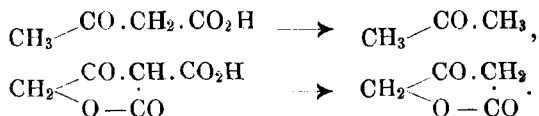
liche Mengen nadelförmiger Krystalle ausscheiden. Aus Wasser krystallisirt der Ester mit Krystallwasser und schmilzt dann bei 75—77°. Im Exsiccator verwittern die Krystalle. Die wasserfreie Verbindung ist leicht löslich im Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Aether. Zwei Elementaranalysen des wasserfreien Esters gaben auf die Formel $C_7H_8O_5$ stimmende Werthe.

0.1568 g Sbst.: 0.2770 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1150 g Sbst.: 0.2057 g CO_2 , 0.0494 g H_2O .

$C_7H_8O_5$. Ber. C 48.83, H 4.65.
Gef. » 48.74, 48.77, » 4.63, 4.94.

Umwandlung des Tetroncarbonsäuremethylesters in Tetronsäure.

Die Tetron- α -carbonsäureester sollten beim Verseifen ebenso leicht Tetronsäure geben wie der Acetessigester Aceton. Fassen wir zur Durchführung dieses Vergleiches der Tetroncarbonsäure mit der Acetessigsäure auch die erstere Säure als β -Ketoncarbonsäure auf, so veranschaulichen nachfolgende Formeln diese genetischen Beziehungen:



Bei der »Säurespaltung« sollte die Tetroncarbonsäure in Glykolsäure und Malonsäure zerfallen, also in die Körper, aus denen sie von uns aufgebaut wurde.

Durch die gediegene Arbeit von J. Wolff über die Tetronsäure ist im Natriumnitrit ein Reagens auf Tetronsäure bekannt geworden, mit dem man die Bildung von Tetronsäure bei der Verseifung des Tetroncarbonsäureesters leicht nachweisen und verfolgen kann.

Erhitzt man Tetroncarbonsäuremethylester allmählich mit 10-procentiger wässriger Salzsäure, so tritt Gasentwicklung ein. Allein die nach Beendigung der Gasentwicklung durch Destillation unter stark vermindertem Druck eingeeengte, braune Flüssigkeit gab, mit Natriumnitritlösung versetzt, keine violette Färbung. Dagegen lieferte der Ester nach Behandlung mit kochender alkoholisch-wässriger Salzsäure nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel ein Gemisch von unverändertem Ester mit Tetronsäure. Besser noch gelang die Umwandlung des Tetroncarbonsäuremethylesters in Tetronsäure mit alkoholisch-wässriger Natronlauge. 4 g Ester, in 20 ccm Methylalkohol gelöst, wurden, nach Versetzen mit einer Lösung von 4.5 g Natriummethylat in 20 ccm Wasser, allmählich unter Rückflusskühlung zum Kochen erhitzt und eine Stunde darin erhalten. Nach dem Erkalten schieden

sich nadelförmige Krystalle von tetronsaurem Natrium aus, nur wenig verunreinigt mit Natriumcarbonat.

0.1469 g Sbst.: 0.0919 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 18.85. Gef. Na 19.50.

Bei späteren Versuchen wurden durch Anwendung von etwas mehr Wasser sogleich Krystalle von analysenreinem tetronsauren Natrium erhalten.

0.1500 g Sbst.: 0.0881 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{Na}$ Ber. Na 18.85. Gef. Na 19.02.

Löst man 5 g des so erhaltenen Natriumsalzes in 15 ccm Wasser und säuert mit Schwefelsäure vorsichtig an, so giebt die Flüssigkeit an viel Aether die freie Tetronsäure ab, die nach dem Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurückbleibt. Sie zeigte das von J. Wolff beobachtete Verhalten beim Erhitzen und erwies sich identisch mit der nach der Vorschrift von J. Wolff aus Bromtetronsäure durch Reduction mittels Natriumamalgam von Hrn. cand. chem. Wülfing im hiesigen chemischen Institut bereiteten Tetronsäure. Beide Säuren gaben mit Eisenchlorid und mit Natriumnitrit in gleich starker Lösung dieselben Färbungen. Die aus Wasser umkrystallisirte, aus Tetroncarbonsäuremethylester erhaltene Säure gab bei der Analyse auf Tetronsäure stimmende Werthe:

0.1198 g Sbst.: 0.2105 g CO_2 , 0.0435 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$. Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. » 47.89, » 4.03.

Diese Reactionen werden auf die Chloride anderer acetylrirter oder benzoylrirter aliphatischer und aliphatisch-aromatischer Hydroxysäuren, sowie auf halogensubstituirte Fettsäurechloride einerseits, und Natriumacetessigester und Natriumcyanessigester andererseits ausgedehnt. Ferner soll das Verhalten acetylrirter Hydroxysäurechloride gegen Benzol und Aluminiumchlorid geprüft werden.

Poppelsdorf-Bonn. Januar 1903.

91. M. Kuntze-Fechner: Ueber eine Darstellung des benachbarten (1.1.1)-Triphenyläthans.

(Eingegangen am 26. Januar 1903.)

Aus der Reihe der nächsthöheren Homologen des Triphenyläthans war bis jetzt als ihr einziger Repräsentant die Triphenylessigsäure von E. und O. Fischer ¹⁾ dargestellt worden.

Die Triphenylessigsäure leitet sich von einem Kohlenwasserstoff ab, dem ich den Namen »benachbartes Triphenyläthan« geben will.

¹⁾ Ann. d. Chem. 194, 261.