

Substanz zurückblieb. Sie wurde in Aceton gelöst und durch mässigen Wasserzusatz wieder gefällt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis die Zersetzungstemperatur der Substanz constant blieb. Auf diese Weise erhält man eine hellgelbe, pulverige Substanz, die sich in kochendem Eisessig schwer, reichlicher in kaltem Benzol, Toluol, Chloroform löst. Sie schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 215—218°.

0.1948 g Sbst.: 0.3310 g AgCl. — 0.1796 g Sbst.: 0.3042 g AgCl.

$C_{36}H_9Cl_9$ . Ber. Cl 42.01. Gef. Cl 42.04, 41.90.

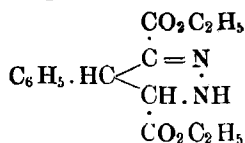
II. chemisches Laborat. der Univers. Freiburg (Schweiz).

637. Eduard Buchner und Lasar Perkel: Ueber hydrirte Derivate des 4-Phenylpyrazols und über *cis*-1-Phenyl-*trans*-2,3-trimethylendicarbonsäure<sup>1)</sup>.

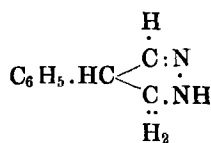
[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 3. November 1903.)

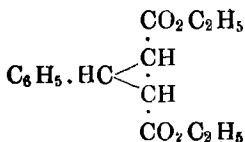
Das Additionsproduct von Zimmtsäureester und Diazoessigester, der 4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester<sup>2)</sup>, liefert einerseits bei der Verseifung und Kohlensäureabspaltung durch Kochen mit Salzsäure 4-Phenylpyrazolin, andererseits bei der Destillation unter Stickstoffentwicklung Phenyltrimethylendicarbonsäureester; durch Reduction endlich gelangt man leicht zum 4-Phenylpyrazolidindicarbonsäureester:



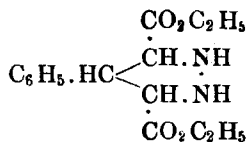
4-Phenylpyrazolindicarbonsäureester<sup>3)</sup>



4-Phenylpyrazolin



Phenyltrimethylendicarbonsäureester



Phenylpyrazolidindicarbonsäureester.

<sup>1)</sup> Vergl. die Inauguraldissertation von L. Perkel, Berlin 1903.

<sup>2)</sup> Buchner, diese Berichte 21, 2643 [1888]; Buchner und Dessauer, ebenda 26, 258 [1893]; Buchner und C. von der Heide, ebenda 35, 31 [1902].

<sup>3)</sup> Der hohe Metallgehalt der aus ammoniakalischer Lösung gefällten Silberverbindung des Esters deutet an, dass unter Umständen durch Wanderung der Doppelbindung in dieser Substanz auch eine zweite Iminogruppe entstehen kann (vergl. diese Berichte 26, 259 [1893]).

Wir haben diese nur ungenau bekannten Substanzen nunmehr eingehender untersucht. Das 4-Phenylpyrazolin, von dem bisher das Chlorhydrat beschrieben war<sup>1)</sup>, stellt ein Oel vor, welches sich ausserordentlich leicht oxydirt und auch beim Ueberhitzen in Wasserstoff und Phenylpyrazol zerfällt, dagegen im Gegensatz zu seinem Dicarbonsäureester und sämtlichen untersuchten Pyrazolincarbonsäureestern, aber allerdings in Uebereinstimmung mit dem Pyrazolin<sup>2)</sup>, niemals Stickstoff abspaltet; unsere Hoffnung, auf diesem Wege zum Phenyltrimethylen zu gelangen, liess sich nicht realisiren. Der 4-Phenylpyrazolidindicarbonsäureester ist eine sehr beständige Verbindung, die im Gegensatz zum zugehörigen Pyrazolinderivat ohne Eliminirung des Stickstoffes (etwa in Form des Diimins, NH:NH) bei 280° siedet und ebensowenig nach der Verseifung unter Kohlensäureabspaltung in Phenylpyrazolidin übergeführt werden konnte. Auch gelang es nicht, durch energische Reduction eine einigermaassen glatte Ringaufspaltung herbeizuführen; nur Ammoniakentwicklung konnte bei der Behandlung mit Natrium in kochender Amylalkohollösung beobachtet werden. Der Unterschied zwischen Pyrazolin- und Pyrazolidin-Derivat im Verhalten gegen Permanganat und überhaupt in der Beständigkeit des ganzen Systems ist ähnlich gross wie zwischen Pyrazolin- und Pyrazol-Abkömmling.

Auf die Natur des Phenyltrimethyldicarbonsäureesters, welcher beim Destilliren des 4-Phenylpyrazolidindicarbonsäureesters unter Stickstoffabspaltung entsteht, als Trimethylderivat war bisher nur aus seiner Beständigkeit gegen Permanganat<sup>3)</sup>, Natriumamalgam, Brom und Bromwasserstoff<sup>4)</sup> geschlossen worden. Nachdem sich aber gezeigt hatte<sup>5)</sup>, dass die 1-Phenyltrimethylen-2.2.3-tricarbonsäure schon beim Destilliren und Abspalten von Kohlendioxyd ganz im Gegensatz zur 1.1.2-Tri-<sup>6)</sup> und zu den drei Tetra-Carbonsäuren des Trimethylens<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 261 [1893]. Die dort gebrauchte Numerirung ist, wie Knorr und Sjollemas gezeigt haben, unrichtig (Ann. d. Chem. 279, 254 [1894]; diese Berichte 28, 688 [1895]).

<sup>2)</sup> Curtius und Wirsing, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 532 [1894].

<sup>3)</sup> Buchner, diese Berichte 21, 2645 [1888].

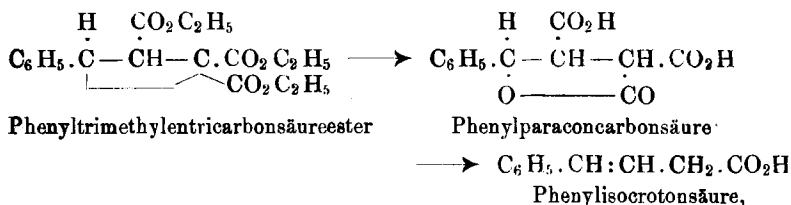
<sup>4)</sup> Buchner und Dessauer, ebenda 25, 1148 [1892].

<sup>5)</sup> Buchner und Dessauer, ebenda 25, 1150 [1892].

<sup>6)</sup> Conrad und Guthzeit, diese Berichte 17, 1187 [1884]; Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 216 [1895].

<sup>7)</sup> W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 826 [1885]; Guthzeit und Dressel, Ann. d. Chem. 256, 197 [1890]; Buchner und Witter, diese Berichte 23, 2584 [1890]; Errera und Perciabosco, diese Berichte 33, 2980 [1900].

leicht unter Oeffnung des Ringes in Phenylisocrotonsäure übergeht, ja sogar, wie von H. Behaghel<sup>1)</sup> zuerst beobachtet wurde, bereits bei der Verseifung des 1-Phenyltrimethylen-2.2.3-tricarbonsäureesters durch Kochen mit Natronlauge hydrolytische Ringsprengung unter Bildung der isomeren Phenylparaconcarbonsäure eintritt<sup>2)</sup>:



wurde die geringere Beständigkeit speciell der phenylirten Trimethylen-carbonsäuren erkannt<sup>3)</sup> und die Prüfung der Formel der Phenyltrimethylen-dicarbon-säure durch oxydativen Abbau der Phenylgruppe für geboten erachtet. Es musste sich dann herausstellen, ob die so gewonnene Tricarbonsäure mit einer der bekannten Trimethylen-tricarbonsäuren identisch sei. Zugleich liess sich auf diesem Wege auch die Configuration der Verbindung bezw. die Stellung der Phenylgruppe auf derselben oder der anderen Seite der Ringebene mit den beiden Carboxylgruppen bestimmen. Die beiden Carboxyle befinden sich unter einander in *cis*-Stellung; denn die Dicarbon-säure giebt

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 15, 29.

<sup>2)</sup> Es ist somit die von Buchner und Dessauer, diese Berichte 25, 1153 [1892] beschriebene Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , welche mit 4 Mol. Wasser krystallisiert und wasserfrei bei  $188^\circ$  schmilzt, irrtümlich dort als 1-Phenyltrimethylen-2.2.3-tricarbonsäure bezeichnet, während sie richtig als Phenylparaconcarbonsäure aufzufassen ist. Ähnliches gilt von dem am selben Orte aufgeführten Monokaliumsalz,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{K}$  (S. 1155), während der Tricarbonsäuremethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_6(\text{CH}_3)_3$  (S. 1154), auch jetzt noch als Phenyltrimethylen-derivat registriert werden muss. Das gleiche Verhalten, Aufspaltung des Kohlenstoffdreiringes schon beim Verseifen, ist beim Trimethylen-tricarbonsäureester beobachtet worden (Buchner und Witter, diese Berichte 27, 871 [1894]. A. Kötz hat in einer neuen Zusammenstellung über die Spalterscheinungen in der Trimethylen-gruppe (Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 181 [1903]) übersehen, auf dieses unbeständigste von allen Trimethylen-derivaten (vergl. auch die Uebersicht Ann. d. Chem. 284, 202 [1895]) hinzuweisen. — Da Hr. Kötz eine ausführliche Bearbeitung der Trimethylen-carbonsäuren begonnen hat, sei, um Collisionen zu vermeiden, bemerkt, dass Hr. Rich. von der Heide mit der Zerlegung der *trans*-1.2-Trimethylen-dicarbon-säure in die optischen Antipoden und mit Einführung von Halogen-substituenten in Trimethylen-carbonsäuren beschäftigt ist. Buchner.

<sup>3)</sup> Buchner, Ann. d. Chem. 284, 202 [1895].

leicht ein Anhydrid, aus dem sie wieder zurückgewonnen werden kann<sup>1)</sup>. Der Versuch hat nun über das Nitro- und das Amino-Derivat zur *cis-trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure geführt, wodurch die vorliegende Substanz als *cis*-1-Phenyltrimethylen-*trans*-2.3-dicarbonsäure erkannt ist<sup>2)</sup>. Schliesslich wurde auch noch versucht, die Säure in die *cis-trans*-isomere *cis*-1-Phenyltrimethylen-*cis-trans*-2.3-dicarbonsäure umzulagern, wie man z. B. Trimethylen-*cis*-1.2-dicarbonsäure in die isomere *trans*-Form überführen kann<sup>3)</sup>. In der That gelang es, durch die Kalischmelze bei 240° eine isomere, gegen Permanganat ebenfalls beständige Säure zu erhalten, die wir als die gesuchte *cis-trans*-Form betrachten, leider aber mit so geringer Ausbeute, dass wir uns mit einer Analyse begnügen mussten und der vollgültige Beweis für jene Annahme vorerst nicht geführt werden konnte.

#### 4-Phenyl-pyrazolin, $C_6H_5 \cdot C_3H_5N_2$ .

Wenn äquimolekulare Mengen von Diazoessigsäure- und Zimmtsäure-Aethylester im Oelbade am Rückflusskühler 18—20 Stunden nur auf 80—85° erwärmt werden, sodass noch keine Stickstoffentwicklung eintritt, beträgt die Ausbeute an krystallisiertem 4-Phenylpyrazolindicarbonsäureester 85 pCt. der Theorie. Die Componenten vereinigen sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch wurden nach 5 Monate langem Stehen nur 35 pCt. der Theorie an Krystallen erhalten. Kocht man das Additionsproduct drei Stunden unter Rückfluss mit concentrirter Salzsäure und dampft dann im Vacuum auf mindestens  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein, so erstarrt der Rückstand zu einem Krystallbrei des Phenylpyrazolinchlorhydrats. Wird sodann die wässrige Lösung dieses Salzes mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich die Base als Oel aus. Man nimmt mit Aether auf, trocknet über Pottasche und verjagt das Lösungsmittel im Kohlendioxydstrom. Da 4-Phenylpyrazolin sich ausserordentlich leicht an der Luft oxydirt, unter Uebergang in das krystallisierte Phenylpyrazol, Schmp. 228° (auch die Silberverbindung, das Chloroplatinat und Chloraurat sind sehr unbeständig), haben wir das rohe, nicht fractionirte, nur im Vacuum getrocknete, fast farblose Oel analysirt.

0.1792 g Subst.: 0.4895 g  $CO_2$ , 0.1120 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}N_2$ . Ber. C 74.0, H 6.8.

Gef. » 74.5, » 7.0.

<sup>1)</sup> Buchner und Dessauer, diese Berichte 25, 1149 [1892].

<sup>2)</sup> Siehe die Formelbilder der drei 1-Phenyltrimethylen-2.3-dicarbonsäuren, diese Berichte 25, 1148 [1892].

<sup>3)</sup> Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 218 [1895].

Das Chlorhydrat,  $C_9H_{10}N_2.HCl$ , Schmp.  $162^0$  unter geringer Zersetzung, wurde bereits beschrieben<sup>1)</sup>; nachzutragen ist, dass die Verbindung in wässriger Lösung Holzpapier intensiv gelb färbt, gleich den salzsauren Salzen des Pyrazolins<sup>2)</sup> und des 5(3)-Phenylpyrazolins<sup>3)</sup>.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ , fällt aus der salzsauren Lösung des Chlorhydrats durch Platinchlorwasserstoff als gelber Niederschlag aus, der sehr unbeständig ist und daher nicht umkrystallisirt werden konnte. Schmp.  $116-117^0$ .

0.1500 g Sbst.: 0.0420 g Pt. — 0.1830 g Sbst.: 0.0514 g Pt.

$C_{18}H_{22}N_4Cl_6Pt$ . Ber. Pt 27.76. Gef. Pt 28.0, 28.09.

Chloroaurat,  $(C_9H_{10}N_2.HCl).AuCl_3$ . Scheidet sich aus der salzsauren Lösung des Chlorhydrats durch Goldchlorid als gelber Niederschlag aus, der wegen seiner Unbeständigkeit nur mit wenig Wasser gewaschen und zwei Stunden im Vacuum getrocknet wurde. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper, ohne zu schmelzen.

0.0717 g Sbst.: 0.0293 g Au.

$C_9H_{11}N_2Cl_4Au$ . Ber. Au 40.57. Gef. Au 40.86.

Oxalat,  $(C_9H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$ . Werden Phenylpyrazolin (2 Mol.) und wasserfreie Oxalsäure (1 Mol.) in absolutem Alkohol gelöst und dann Aether zugegeben, so fallen weisse Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen, schon einige Grade vorher erweichend, bei  $120^0$ .

0.2209 g Sbst.: 0.5080 g  $CO_2$ , 0.1188 g  $H_2O$ . — 0.1813 g Sbst.: 24 ccm N ( $20^0$ , 750 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_4$ . Ber. C 62.76, H 5.81, N 14.69.  
Gef. » 62.72, » 6.02, » 14.98.

Ueberhitzen des Phenylpyrazolins führte nicht zu Stickstoffabspaltung. Als man eine concentrirte, ätherische Lösung der Base eintropfen liess in ein Platinkölbchen, das im Oelbade auf  $230-240^0$  erhitzt und mit Kohlendioxyd gefüllt war, destillirte ein theilweise erstarrendes Oel über; die Krystalle erwiesen sich als 4-Phenylpyrazol, Schmp.  $228^0$ , das Oel durch sein Verhalten gegen Permanganat und gegen Brom als unverändert destillirtes Ausgangsmaterial; nebenbei konnten noch geringe Mengen eines Gases über Kalilauge aufgefangen werden (aus 5 g 20 ccm), die durch ihre Brennbarkeit als Wasserstoff erkannt wurden.

<sup>1)</sup> Buchner und Dessauer, diese Berichte 26, 261 [1893].

<sup>2)</sup> Curtius und Wirsing, Journ. für prakt. Chem. [2], 50, 540 [1894].

<sup>3)</sup> Buchner und Hachumian, diese Berichte 35, 42 [1902].

4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonssäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot C_3H_5N_2(CO_2C_2H_5)_2$ .

Das Additionsproduct von Zimmtsäureester und Diazoverbindung wird mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade reducirt; sodann versetzt man mit Soda in geringem Ueberschuss und äthert mehrmals aus. Beim Einengen der getrockneten Aetherlösung scheiden sich schliesslich bei guter Abkühlung farblose Nadeln ab. Der Körper stellt den erwarteten Phenylpyrazolidindicarbonssäureester dar. Schmp. 91°.

0.2461 g Sbst.: 0.5560 g  $CO_2$ , 0.1549 g  $H_2O$ . — 0.1542 g Sbst.: 13.2 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{15}H_{20}O_4N_2$ . Ber. C 61.58, H 6.91, N 9.6.  
 Gef. » 61.61, » 7.05, » 9.62.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: Eisessig.

$C_{15}H_{20}O_4N_2$ . Ber. Mol.-Gew. 292.

0.9515 g Sbst., 32.2 g Eisessig; 0.40° Erniedrigung; gef. Mol.-Gew. 288.

0.8027 » » 27.5 » » 0.38° » » » 300.

Der Ester destillirt unter gewöhnlichem Druck bei 280° unverändert über und zersetzt sich auch bei zweistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 250° nicht. Mit ätherischer Salzsäure bildet er ein leicht lösliches Chlorhydrat und, nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, ein

Benzoylderivat,  $C_{15}H_{19}O_4N_2 \cdot COC_6H_5$ . Farblose Krystalle, die, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei 125° schmelzen.

0.6024 g Sbst.: 37.5 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{22}H_{24}O_5N_2$ . Ber. N 7.08. Gef. N 7.13.

4-Phenyl-pyrazolidin-3.5-dicarbonssäure.  $C_6H_5 \cdot C_3H_5N_2(CO_2H)_2$ .

Behandelt man die durch Verseifung des Additionsproductes von Zimmtsäureester und Diazoverbindung erhaltene 4-Phenylpyrazolidindicarbonssäure<sup>1)</sup> in Sodalösung mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade unter Kohlendioxydeinleiten<sup>2)</sup>, so werden zwei Atome Wasserstoff angelagert. Durch schwaches Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich die Phenylpyrazolidindicarbonssäure in fester Form aus; ein grösserer Säureüberschuss bringt sie wieder in Lösung. Aus kochendem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 227—228°.

0.1970 g Sbst.: 0.4037 g  $CO_2$ , 0.0958 g  $H_2O$ . — 0.1668 g Sbst.: 17.8 ccm N (27°, 762 mm).

$C_{11}H_{12}O_4N_2$ . Ber. C 55.89, H 5.13, N 11.88.  
 Gef. » 55.89, » 5.43, » 11.92.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 2644 [1888]; **26**, 260 [1893].

<sup>2)</sup> O. Aschan, diese Berichte **24**, 1865 [1891]; Ann. d. Chem. **271**, 234 [1892].

Die Substanz entfärbt in Sodalösung Permanganat nicht sofort und wird von Brom nicht angegriffen. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entstehen farblose Krystalle, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Versuche, die Carboxyle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure abzuspalten, blieben ergebnisslos, selbst als das Erhitzen im Einschmelzrohr vorgenommen wurde. Behandeln mit Natrium in siedender, äthylalkoholischer Lösung führte nur zu sehr geringen Mengen eines nicht krystallisirenden, harzartigen Productes. Als die Reductionsversuche in kochender Amylalkohollösung fortgesetzt wurden, konnte Ammoniakentwicklung nachgewiesen werden. Von den Salzen der Säure sind das Calcium- und Baryum-Salz leicht, Blei- und Silber-Salz schwer löslich in Wasser; Letzteres wurde analysirt.

0.2731 g Sbst.: 0.1307 g Ag.

$C_{11}H_{10}O_4N_2Ag_2$ . Ber. Ag 47.96. Gef. Ag 47.85.

*cis*-1-Phenyl-*trans*-2.3-trimethylen-dicarbonsäure.

Diese Säure, Schmp. 175°, durch Verseifung des Esters erhalten, der beim Destilliren von Phenylpyrazolindicarbonsäureester unter Abspaltung des Stickstoffs entsteht, ist schon früher beschrieben<sup>1)</sup> und durch Ueberführung in das zugehörige Anhydrid als Dicarbonsäure mit auf derselben Seite der Ringebene befindlichen Carboxylen erkannt worden<sup>2)</sup>. Durch schrittweisen Abbau zur wohlbekannteren Trimethylen-*trans*-1.2.3-tricarbonsäure ist nunmehr ihre Natur als Trimethylen-derivat völlig sichergestellt und die Stellung der Phenylgruppe auf der anderen Seite der Ringebene gegenüber den beiden Carboxylen bewiesen.

Nitrophenyl-trimethylen-dicarbonsäure,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$ . Trägt man Phenyltrimethylen-dicarbonsäure in die vierfache Menge rauchender Salpetersäure ein und giesst dann die Lösung nach einstündigem Stehen in kaltes Wasser, so fallen Nadeln aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, farblos werden, bei 245° unter geringer Zersetzung schmelzen und ein Mononitroproduct darstellen.

0.2478 g Sbst.: 0.4764 g  $CO_2$ , 0.0846 g  $H_2O$ . — 0.3044 g Sbst.: 15,6 ccm N (25°, 763 mm).

$C_{11}H_9O_6N$ . Ber. C 52,6, H 3,6, N 5,6.

Gef. » 52,43, » 3,83, » 5,79.

Aminophenyl-trimethylen-dicarbonsäure,  
 $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_3(CO_2H)_2$ .

Die Reduction des Nitrokörpers wurde mit Eisenvitriol bei Gegenwart von Ammoniak in der Kälte bewerkstelligt, sodann das Filtrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2646 [1888].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1152 [1892]

vom Eisenniederschlag mit Schwefelsäure neutralisirt und die neue Verbindung durch Kupferacetat als grünliches, auch in kochendem Wasser fast unlösliches Kupfersalz gefällt. Das sorgfältig ausgewaschene Salz wird endlich durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingengt. Im Vacuum schieden sich schliesslich farblose Drusen aus, die gesuchte Amino-Säure, welche sich bei 220° bräunt, bei 300° aber noch nicht geschmolzen war.

0.1577 g Sbst.: 0.3439 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.2327 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 750 mm).

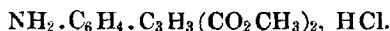
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 59.69, H 5.02, N 6.34.  
Gef. » 59.47, » 5.26, » 6.42.

Chlorhydrat. Durch Lösen der Amino-Säure in einer geringen Menge heisser, concentrirter Salzsäure in farblosen Nadeln erhalten, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

0.1705 g Sbst.: 0.0944 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. Cl 13.76. Gef. Cl 13.68.

#### Chlorhydrat des Dimethylesters,



Die Amino-Säure wurde mit Methylalkohol und Salzsäuregas esterificirt und die sich ausscheidenden Nadeln des Chlorhydrates des Dimethylesters nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmp. 204° unter Zersetzung.

0.1469 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. N 4.92. Gef. N 5.06.

#### Trimethylen-*trans*-1.2.3-tricarbonsäure.

Die Aminophenyltrimethylen-dicarbonsäure wird mit Permanganat zuerst in alkalischer, schliesslich in schwach schwefelsaurer Lösung oxydirt, bis die rothe Farbe auch auf dem Wasserbade stehen bleibt. Nachdem mit Bisulfit entfärbt, vom Braunstein abfiltrirt, stark eingengt und mit Schwefelsäure angesäuert ist, entzieht Aether das Oxydationsproduct, welches sich beim Verdampfen des Lösungsmittels schliesslich in kleinen, farblosen Drusen ausscheidet. Der Körper, von der erwarteten Zusammensetzung (s. u.), zeigte den Schmp. 217°, welcher auf Zumischen reiner Trimethylen-*trans*-1.2.3-tricarbonsäure (Schmp. 220°) auf 219° stieg, was die Identität beweist.

0.1236 g Sbst.: 0.1869 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 41.36, H 3.48.  
Gef. » 41.24, » 3.58.



