

559. G. Schroeter: Ueber symmetrische Dialkylester der Citronensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

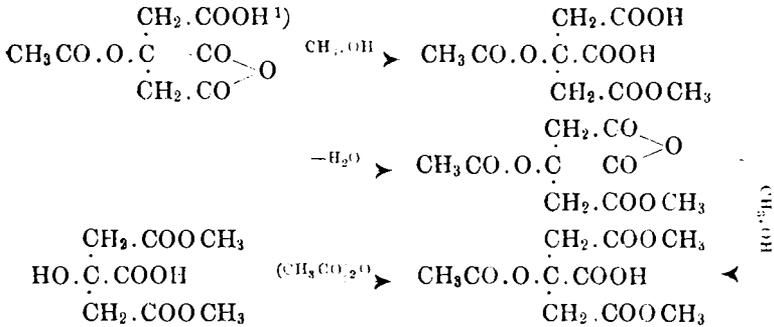
Das eigenartige Verhalten der β -Arylamino-tricarballdiäthylester-säureamide, welche, wie in der vorhergehenden und in früheren Abhandlungen gezeigt wurde, äusserst leicht Alkohol abgeben und in Arylamino-tricarbalylimidsäureester übergehen, bei saurer Verseifung aber glatt die Arylamino-gruppe abspalten und unter Erhaltung des Imidringes in Aconitimidsäure übergehen, liess es wünschenswerth erscheinen, die symmetrischen Dialkylestersäureamide der Citronensäure und ihrer Acylderivate darzustellen und mit jenen Substanzen zu vergleichen.

In dieser Absicht stellten G. Schroeter und L. Schmitz (diese Berichte 35, 2085 [1902]) aus Citronensäure durch partielle Veresterung einen Citrodimethylestersäure benannten Dimethylester dar, welcher durch Krystallisationsvermögen, Schwerlöslichkeit sowie verhältnissmässig grosse Beständigkeit ausgezeichnet war. Diese Untersuchung habe ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit den HHrn. Leonhard Schmitz¹⁾ und Rudolf Schwamborn weiter verfolgt und berichte im Folgenden über die gewonnenen Resultate.

Derivate der Citrodimethylestersäure sind aus dieser Säure selbst nicht so leicht erhältlich wie wir anfangs erhofften. Säurechloride, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Phosphorchloride, Thionylchlorid, reagiren nicht glatt und durchsichtig; auch mit Ammoniak und Aminen waren einfache Umsetzungen nicht zu erzielen. Dagegen führt Essigsäureanhydrid, wenn man eine Spur Schwefelsäure zusetzt, die Citrodimethylestersäure glatt in eine krystallinische Acetylcitrodimethylestersäure über. Diese selbe Säure hatten wir, als die ersten Versuche der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Citrodimethylestersäure nicht zum Ziele führten, auf einem anderen Wege dargestellt: Citronensäure giebt bekanntlich mit Acetylchlorid Acetylcitronenanhydridsäure; kocht man diese Säure mit Methylalkohol, so entsteht Acetylcitromonomethylestersäure; diese giebt mit Acetylchlorid Acetylcitronenanhydridsäuremethylester, welche beim Behandeln mit Methyl-

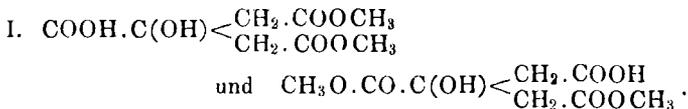
¹⁾ Inaugural-Dissertation, Bonn 1903.

alkohol die obige Acetylcitrodimeylestersäure liefert. Das folgende Schema giebt diese Reactionen wieder:



Die Acetylcitrodimeylestersäure giebt mit Phosphorpentachlorid ein öliges, sehr labiles Chlorid, das sich mit Ammoniak in Chloroform zu dem krystallinischen Amid der Acetylcitrodimeylestersäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3)_2$, umsetzt. Die Darstellung dieser letzteren Körper bietet zwar für einen erfahrenen Experimentator keine Schwierigkeiten, bedarf aber immerhin umständlicher Sorgfalt. Wir suchten daher, das eingangs gestellte Problem der Darstellung symmetrischer Dialkylesteramide der Citronensäure etc. noch auf einem anderen Wege zu erreichen, auf den wir durch die folgenden Ueberlegungen geführt wurden.

G. Schroeter und L. Schmitz mussten in ihrer ersten Mittheilung über die Citrodimeylestersäure (l. c.) die Stellung der Methylgruppen in dieser Säure unentschieden lassen, es blieb die Wahl zwischen den beiden Formeln:

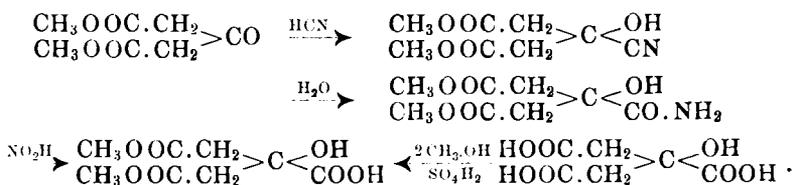


Zweifel an der a priori wahrscheinlichen Formel I, der symmetrischen, erhoben sich deshalb, weil die Säure sich nicht zu Acetondicarbonsäuredimeylester oxydiren lässt, während die Citronensäure selber glatt zu Acetondicarbonsäure oxydirbar ist. Auch unsere neueren Versuche nach dieser Richtung hatten negativen Erfolg; nur beim

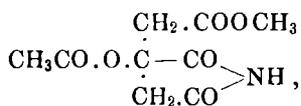
1) Die Säure kann auch der Formel $\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{COOH}$ entsprechen, während für ihre weiteren Umwandelungsproducte die angenommenen Formeln festgelegt sind durch den weiter unten geführten Beweis für die symmetrische Formel der Citrodimeylestersäure.

Behandeln mit absoluter Schwefelsäure spaltet die Citrodimethylestersäure Kohlenoxyd ab; dabei werden aber gleichzeitig die Estergruppen verseift, und es entsteht Acetondicarbonsäure. Der Beweis dafür, dass die Citrodimethylestersäure trotzdem symmetrisch ist, konnte durch den Aufbau der Säure aus Acetondicarbonsäuredimethylester erbracht werden.

Ein Aufbau der Citronensäure aus Acetondicarbonsäurediäthylester ist bekanntlich von v. Pechmann und Dünschmann (Ann. d. Chem. 261, 155 [1891]) bewirkt worden, jedoch haben sich diese Forscher, über eine Reihe von Zwischenproducten hinwegarbeitend, mit der Feststellung der Bildung der Citronensäure begnügt. Es ist uns gelungen, diese Zwischenproducte sämtlich festzuhalten und gut zu charakterisiren: Acetondicarbonsäuredimethylester vereinigt sich mit nascirender Blausäure zu dem trefflich krystallisirenden Nitril der symmetrischen Citrodimethylestersäure; dieses liefert mit concentrirter Schwefelsäure das krystallinische Amid, und Letzteres giebt beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Stickstoffentwicklung symmetrische Citrodimethylestersäure, welche identisch ist mit der aus Citronensäure direct gewonnenen Säure:



Auf diesem Wege ist also auch das Amid der Citrodimethylestersäure leicht darstellbar. Dieses Amid wurde nun mit den β -Anilino-tricarballyldiestersäureamiden in seinem Verhalten verglichen: während die letzteren Amide mit concentrirter Schwefelsäure alsbald Imidester geben, bleibt das Citrodimethylesteramid unter denselben Bedingungen unverändert; auch gegen Essigsäureanhydrid scheint es ganz indifferent zu sein. Dagegen reagirt es leicht mit Acetylchlorid und liefert damit eine krystallinische Substanz, deren Kohlenstoffgehalt auf die Formel eines Acetylcitrimidsäuremethylesters,



stimmten, während die Wasserstoffbestimmungen constant ca. 1 pCt. zu viel, die Stickstoffbestimmungen dagegen 1 pCt. zu wenig ergaben. Diese Schwierigkeiten liessen sich trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht beheben.

Experimenteller Theil.

I. Derivate aus der *symm.* Citro-dimethylestersäure.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit L. Schmitz.)

a) Zu der diese Berichte 35, 2085 [1902] gegebenen Darstellungsmethode der Citrodimeylestersäure haben wir kaum weitere Zusätze zu machen, ausser etwa der Bemerkung, dass man die Neutralisation der sauren Veresterungsflüssigkeit auch mit Ammoniak bewirken kann, durch welches die Estersäure nicht verseift wird. Aus den Mutterlaugen, welche man erhält, wenn die Rohsäure aus der Lösung der Calciumsalze mit Salzsäure ausgefällt ist, krystallisirt nach dem Einengen und längeren Stehen eine gewisse Quantität Citro-monomethylestersäure, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} <\text{COOH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{matrix}$, die in Wasser leicht löslich ist, sich aber aus Eisessig und Aceton umkrystallisiren lässt und dann bei 166—167° schmilzt.

1 g Sbst. brauchte 96.80 ccm n_{10}^{D} -Natronlauge zur Neutralisation. — 0.2704 g Sbst.: 0.4025 g CO_2 , 0.1213 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$. Ber. NaOH 38.8, C 40.77, H 4.77.

Gef. » 38.7, » 40.60, » 4.98.

Bezüglich des Verhaltens der Citrodimeylestersäure bei der trocknen Destillation, sowie gegenüber den Säurechloriden sei an dieser Stelle nur auf die Ausführungen hierüber in der Dissertationsarbeit von L. Schmitz verwiesen.

b) *symm.* Acetyl-citro-dimeylestersäure, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3)_2\text{COOH}$. 10 g Citrodimeylestersäure wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen, wobei sich die Estersäure unter Selbsterwärmung auflöst. Nach Abdestilliren der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids unter vermindertem Druck hinterbleibt ein Rückstand, der zuweilen krystallinisch erstarrt; er wird in Chloroform aufgelöst und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt; die Acetylcitrodimeylestersäure scheidet sich dann in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 75° aus. Ausbeute 7—8 g. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Acetat, schwer löslich in Petroläther und Benzol.

0.2388 g Sbst.: 0.3988 g CO_2 , 0.1096 g H_2O . — 0.2227 g Sbst.: 0.3725 g CO_2 , 0.1062 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$. Ber. C 45.80, H 5.34.

Gef. » 45.56, 45.62, » 5.09, 5.29.

Man kann die Säure, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, auch aus Acetylcitronenanhydridsäure¹⁾ darstellen: Die Anhydridsäure

¹⁾ Vergl. Sell und Easterfield, Journ. Chem. Soc. 61, 1003.

wird mit absolutem Methylalkohol eine Stunde gekocht, dabei entsteht Acetyl-citro-monomethylestersäure als Syrup; kocht man Letzteren mit überschüssigem Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung, so erhält man einen langsam erstarrenden Syrup, der, durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, weisse Nadelchen vom Schmp. 108—110° giebt. Dies ist der Acetyl-citronenanhydridsäure-methylester.

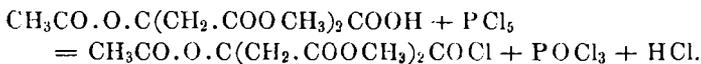
0.1937 g Subst.: 0.3342 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₉H₁₀O₇. Ber. C 46.95, H 4.34.

Gef. » 47.05, » 4.39.

Erwärmt man diesen Anhydridsäureester wiederum mit Methylalkohol, so entsteht *symm.* Acetylcitrodimethylestersäure, deren Schmelzpunkt (75°), Löslichkeitsverhältnisse und Analysen die Identität mit dem aus Citrodimethylestersäure gewonnenen Product ergaben.

Mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid reagirt die Acetylcitrodimethylestersäure glatt nach der Gleichung:



Es ist jedoch nicht möglich, das Chlorid in ganz reinem Zustande zu isoliren, da es gegen Feuchtigkeit und Hitze sehr empfindlich ist. Eine orientirende Analyse des von Phosphoroxychlorid möglichst befreiten, hellgelblichen Oeles ergab 11.26 pCt. Chlor (Theorie 12.62 pCt. Chlor).

Löst man das gereinigte Chlorid in viel trockenem, alkoholfreiem Chloroform und leitet in die Lösung unter starkem Schütteln und Abkühlen trocknes Ammoniakgas, so erhält man nach Abfiltriren des Salmiaks und Abdestilliren des Chloroforms auf Zusatz von Aether schöne, prismatische Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform mit Aether bei 108—109° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Aether und Petroläther.

0.1673 g Subst.: 0.2816 g CO₂, 0.0900 g H₂O. -- 0.4155 g Subst.: 19.3 cem N (15°, 759.5 mm).

C₁₀H₁₅O₇N. Ber. C 45.97, H 5.74, N 5.36.

Gef. » 45.90, » 5.97, » 5.41.

II. Versuche zum Abbau der Citro-dimethylestersäure zu Acetondicarbonsäure-dimethylester.

Bearbeitet mit R. Schwaborn.

Versuche zur Oxydation der Citrodimethylestersäure zu Acetondicarbonsäuredimethylester mittels Permanganaten, Persulfaten, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure blieben ohne Erfolg, indem meist nur ein Theil der Säure angegriffen und dann wahrscheinlich weitgehend

oxydirt wurde. Abspaltung von Kohlenoxyd erhielten wir aber bei folgendem Versuch: 5 g Estersäure wurden in 23 g absoluter Schwefelsäure gelöst; alsbald entwickelt sich Kohlenoxyd, kurzes Erwärmen in heissem Wasser beendet die Reaction. Aether entzog der erkalteten Flüssigkeit 2.3 g einer Substanz, welche durch Darstellung ihres Quecksilbersalzes¹⁾ als Acetondicarbonensäure erwiesen wurde: 1.6 g Säure lieferte 4.44 g Quecksilbersalz (Theorie 4.45 g). Vermuthend, dass der Dimethylester der Acetondicarbonensäure bei dieser Reaction als Zwischenproduct aufträte, schüttelten wir die schwefelsaure Lösung während der Reaction mit Chloroform; dieses hatte jedoch keinen Ester aufgenommen, die Verseifung der Estergruppen geht daher wahrscheinlich der Abspaltung des Kohlenoxyds voraus.

III. Aufbau der Citro-dimethylestersäure und ihrer Derivate aus Acetondicarbonensäure-dimethylester.

Bearbeitet mit L. Schmitz.

a) Citro-dimethylestersäurenitril, $(\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CH}_2)_2\text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$:

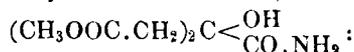
Acetondicarbonsäuredimethylester wurde nach v. Pechmann's Methode aus Citronensäure dargestellt: 500 g Citronensäure lieferten nur 72 g ganz reinen Ester. In absoluter Blausäure löst sich der Ester, verbindet sich aber mit ihr nicht, auch nicht beim Erhitzen im Druckrohr auf 60°, dagegen reagirt nascirende Blausäure leicht: 18 g Acetondicarbonsäuredimethylester wurden im gleichen Volumen Aether gelöst, mit 6.9 g reinem Cyankalium und dann unter starker Kühlung tropfenweise mit der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt; das Gemisch wurde für 2—3 Tage in den Eisschrank gestellt, dabei scheidet sich das Nitril zuweilen aus der Lösung in grossen Krystallen aus, der Rest hinterbleibt nach Verdunsten der ätherischen Lösung als schnell erstarrendes Oel: Ausbeute 16 g. Das Nitril kann aus Wasser, sowie aus Chloroform mit Petroläther umkrystallisirt werden, Schmp. 53°.

0.2506 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.1177 g H₂O. — 0.4983 g Sbst.: 29.8 ccm N (13°, 764.5 mm).

C₅H₁₁O₅N. Ber. C 47.76, H 5.02, N 6.96.

Gef. » 47.53, » 5.22, » 7.10.

b) Citro-dimethylestersäureamid,



16 g Nitril wurden unter Kühlung in der 3-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, das Gemisch, nachdem es Zimmertempe-

¹⁾ Vergl. Deniges, Compt. rend. 128, 680.

ratur angenommen hatte, mit Eis verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen und Einengen mit Petroläther versetzt, wonach sich das Amid in kleinen Krystallen ausschied. Ausbeute 10 g, Schmp. 106—107°.

0.2140 g Sbst.: 0.3451 g CO₂, 0.1171 g H₂O. — 0.4237 g Sbst.: 22.2 ccm N (12°, 761 mm).

C₈H₁₃O₅N. Ber. C 43.83, H 5.93, N 6.39.
Gef. » 43.98, » 6.07, » 6.20.

Die Lösung des Amids in concentrirter Schwefelsäure lässt Ersteres auch bei mehrtägigem Stehen vollkommen unverändert (vergl. die β -Anilino-tricarballdialkylesteramide); auch in Essigsäureanhydrid löst es sich ohne Veränderung auf und kann aus der Lösung nach mehrtägigem Stehen quantitativ wiedergewonnen werden. Uebergiesst man dagegen 3 g des Amids mit 5 g Acetylchlorid, so spaltet sich alsbald lebhaft Salzsäure ab und das Amid löst sich auf. Zur Vollendung der Reaction wird noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Acetylchlorid etc. unter vermindertem Druck abdestillirt und der syrupöse, gelbliche Rückstand in heissem Wasser aufgenommen. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung fielen schöne Krystalle vom Schmp. 103—104° aus. Ein abschliessendes Urtheil über die Natur dieses Körpers, welcher ausgezeichnet ist durch die rothe Farbe, mit der er sich in Alkalien löst, haben wir nicht gewinnen können. Es lieferten sechs Proben, die zum Theil aus verschiedenen Versuchen und von verschiedenen Experimentatoren herstammten, unter sich übereinstimmende Analysenwerthe, im Durchschnitt:

	C 47.21.	H 5.78.	N 5.03.		
Ber. C ₉ H ₁₁ O ₆ N	}	C 47.16	Ber. C ₁₀ H ₁₅ O ₇ N	}	
Acetylcitrimidsäure-		H 4.80	Acetylcitro-		C 45.98
methylester		N 6.20	dimethylesteramid		H 5.75 N 5.36

Keine der beiden berechneten Formeln stimmt mit den gefundenen Werthen überein; Acetylcitrodimeylestersäureamid, welches wir auf anderem Wege dargestellt haben (s. oben), ist zudem im Gegensatz zu dem fraglichen Körper in kaltem Wasser leicht löslich.

c) *symm.* Citro-dimeylestersäure aus dem Amid: 1 g Citrodimeylestersäureamid wurde in 6 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 0.32 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser vorsichtig unter starker Kühlung versetzt. Es entwickelt sich sofort Stickstoff; nach Aufhören der Gasentwicklung werden Eisstückchen in die schwefelsaure Lösung eingetragen, wobei sich die *symm.* Citrodimeylestersäure in kleinen Krystallen abscheidet; aus 1 g Amid wurden 0.5 g Säure erhalten nach der Gleichung: (CH₃ OOC. CH₂)₂ C(OH) CO. NH₂ + NO₂ H = N₂ + H₂O + (CH₃ OOC. CH₂)₂ C(OH) COOH. Die Iden-

tität dieser Säure mit der durch partielle Veresterung der Citronensäure direct erhaltenen Citrodimethylestersäure wurde erwiesen durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, den Schmelzpunkt — die Amid-Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 125–126° unter vorherigem Erweichen —, die Analyse:

0.1948 g Sbst.: 0.2878 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₈H₁₂O₇ + H₂O. Ber. C 40.33, H 5.87.

Gef. » 40.29, » 5.93,

sowie Darstellung des charakteristischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Kupfersalzes und des aus Alkohol in charakteristischen, voluminösen Blättchen krystallisirenden Silbersalzes.

0.1370 g Sbst.: 0.0450 g Ag.

C₈H₁₁O₇Ag. Ber. Ag 33.02. Gef. Ag 32.84.

IV. *symm.* Citro-diäthylestersäure und ihre Derivate.

Bearbeitet mit R. Schwaborn.

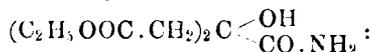
a) Citro-diäthylestersäure, HOOC.C(OH)(CH₂.COOC₂H₅)₂: 50 g käufliche Citronensäure wurden mit 250 g Aethylalkohol und 2 g concentrirter Schwefelsäure 1¼ Stunden gekocht, die Lösung alsdann mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt; der Rückstand der Calciumsalze wurde in Wasser gelöst, zur Entfernung etwa vorhandenen neutralen Esters ausgeäthert. Die wässrige Lösung der Salze gab beim Ansäuern keine Fällung: die Citrodialthylestersäure ist in Wasser leicht löslich, kann Letzterem aber durch Aether leicht entzogen werden. Der Aetherauszug hinterliess die Citrodialthylestersäure als nicht erstarrendes Oel. Ausbeute 20 g. Analogie mit der in Wasser und Aether schwer löslichen, gut krystallisirenden Dimethylestersäure zeigt die Citrodialthylestersäure nur in ihrem Silbersalz, welches wie das Salz jener Säure in Wasser leicht löslich ist, aus heissem Alkohol aber in voluminösen, feinen Blättchen krystallisirt.

0.3132 g Sbst.: 0.0946 g Ag.

C₁₀H₁₅O₇Ag. Ber. Ag 30.42. Gef. Ag 30.46.

Krystallisirende Derivate sind aus der Citrodialthylestersäure, soweit unsere Versuche reichten, nicht zu erhalten gewesen; wir haben daher das Amid dieser Säure aus Acetondicarbonsäureester dargestellt.

b) *symm.* Citro-diäthylestersäureamid,



Die Addition von Blausäure an den Acetondicarbonsäuredialthylester wurde in derselben Weise wie beim Dimethylester (s. oben) ausgeführt; das Nitril krystallisirte nicht. Es wurde daher sogleich in die

dreifache Menge kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur nicht über $+ 10^{\circ}$ steigen soll, und die Lösung nach einer Stunde auf die vierfache Menge Eis gegossen. Das Amid scheidet sich dabei theilweise in syrupösen Tröpfchen ab. Es wird der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, der getrocknete Chloroformauszug wird eingeengt und mit Petroläther das Citrodiäthylestersäureamid als flockig-krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Ausbeute 15 g Amid aus 25 g rohem Nitril. Das Amid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer löslich in Aether und unlöslich in Petroläther; es bildet nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform-Petroläther feine, weisse Nadeln, die bei 74° unter vorherigem Sintern schmelzen.

0.2418 g Sbst.: 0.4293 g CO_2 , 0.1508 g H_2O . — 0.3666 g Sbst.: 17.6 ccm N (13° , 762 mm).

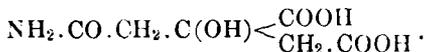
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 48.58, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 48.42, » 6.92, » 5.69.

Beim Verseifen mit Natronlauge bei Zimmertemperatur liefert das Amid eine Citro-monaminsäure, $(\text{HOOC.CH}_2)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CO.NH}_2$, deren Disilbersalz aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes in feinen, weissen Nadeln gefällt wird.

0.2237 g Sbst.: 0.1194 g Ag.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{NAg}_2$. Ber. Ag 53.33. Gef. Ag 53.33.

Die Citromonaminsäure, welche wir in freiem Zustande nicht isolirt haben, scheint nicht identisch zu sein mit der gleichnamigen Säure, welche Hofmann und Behrmann¹⁾ aus den Mutterlaugen der Einwirkung von Ammoniak auf Citronensäuretrimethylester erhalten haben; denn die Säure von Hofmann und Behrmann wird schon durch Wasser leicht verseift, während unsere Säure selbst gegen überschüssige Natronlauge beständig ist. Die Säure von Hofmann und Behrmann wird daher asymmetrisch sein:



Destillirt man das Citrodiäthylestersäureamid bei 13 mm Druck, so spaltet sich zunächst 1 Mol. Alkohol ab, welcher durch Siedepunkt und Jodoformreaction identificirt wurde; zwischen $180-230^{\circ}$ geht alsdann der Haupttheil als gelbliches Oel über, und im Kolben bleibt ein wenig Kohle zurück. Das ölige Destillat war nicht zum Erstarren zu bringen und auch durch nochmalige Destillation nicht zu reinigen. Es wurde daher mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge verseift. Die

¹⁾ Diese Berichte 17, 2686 [1884].

neutrale Flüssigkeit gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, mit dem eine auf die Formel $\text{Ag OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} > \text{NH}$, Ag NO_3 stimmende Silberbestimmung ausgeführt werden konnte¹⁾.

0.2014 g Subst.: 0.0969 g Ag.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2\text{Ag}_2$. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.11.

Wir vermuthen nach diesen Daten, dass bei der Destillation des Amids Citrimidsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} > \text{NH}$ entsteht, welcher bei der Verseifung Citrimidsäure giebt.

Erhitzt man 5 g Amid in Benzollösung mit 2.5 g Phenylisocyanat 2–3 Stunden, so hinterbleibt nach Abdestilliren des Benzols ein krystallisirendes Condensationsproduct, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 146° unter Zersetzung schmilzt; es ist das Phenylurethan des Citrodihylestersäureamids,

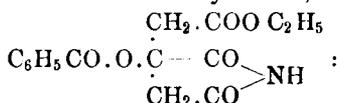


0.2343 g Subst.: 0.4783 g CO_2 , 0.1269 g H_2O . — 0.5584 g Subst.: 37.2 ccm N (18°, 767 mm).

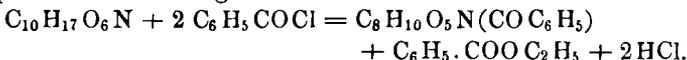
$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. C 55.73, H 6.01, N 7.65.

Gef. » 55.67, » 6.02, » 7.70.

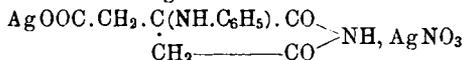
c) Benzoyl-citrimidsäureäthylester,



10 g Amid wurden mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid 3–4 Stunden auf 130° erhitzt; dabei spalteten sich 2 Mol.-Gew. Salzsäure = 2.9 g ab. Der Kolbenrückstand muss zur Entfernung des gebildeten Benzoësäureesters und des überschüssigen Benzoylchlorids längere Zeit und zu wiederholten Malen mit Petroläther ausgekocht werden; er wird alsdann krystallinisch und kann aus Chloroform-Petroläther oder aus verdünntem Alkohol (45-procentig) umkrystallisirt werden und bildet Nadeln vom Schmp. 115°. Der Benzoylcitrimidsäureäthylester ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Seine Bildung entspricht der Gleichung:



¹⁾ Vergl. hierzu die Bildung des Salzes



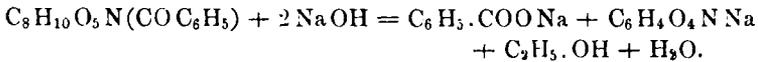
aus β -Anilino-tricarbalylimidsäure nach Schroeter und Kirnberger, diese Berichte 35, 2084 [1902].

0.2283 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.1071 g H₂O. — 0.1943 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 753.5 mm).

C₁₅H₁₅O₆N. Ber. C 59.02, H 4.92, N 4.59.

Gef. » 58.82, » 5.21, » 4.80.

d) Spaltung des Benzoyl-citrimidsäureesters durch Natronlauge: 5 g Benzoylcitrimidsäureester wurden in 25 ccm ²/₁-n. Natronlauge gelöst; die Lösung ist blutroth gefärbt — wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Dinatriumsalz¹⁾ —, entfärbt sich aber nach wenigen Secunden. Fügt man nun die zur Bindung der Natronlauge erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zu der Lösung, so werden 1.8 g Benzoësäure gefällt; säuert man nun nach Absaugen der Benzoësäure die Lösung etwas stärker an und kühlt auf 0° ab, so krystallisirt etwa 1 g Aconitimidsäure aus, von der ein weiterer Antheil durch Ausäthern der sauren Lösung gewonnen wird. Die Identität dieser Säure mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Aconitimidsäure wurde durch den Schmelzpunkt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 191° lag, sowie eine Titration mit Kaliumjodid-jodat und Thiosulfat und eine Elementaranalyse erwiesen. Die Spaltung des Benzoylcitrimidsäureesters findet also statt nach der Gleichung:



560. Otto Schmidt: Ueber eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen und eine allgemeine Methode zur Constitutionsbestimmung von Azofarbstoffen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die allgemein übliche, von O. N. Witt zuerst angewandte Methode zur Analyse von Azofarbstoffen besteht in der reductiven Spaltung derselben; hierbei wird das zum Aufbau des Farbstoffes verwendete diazotirte Amin unverändert zurückgewonnen, während man die zweite, angekuppelte Componente nicht als solche, sondern als

¹⁾ Aus Acetanilidotricarballylimidsäureester (vergl. diese Berichte 35, 2082 [1902]) haben Schroeter und Kirnberger ebenfalls ein roth gefärbtes Dinatriumsalz erhalten.