

Das Chlormethylat,  $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{HC} \begin{array}{l} \text{C} \end{array} \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wird durch Eindampfen des roten Filtrats, das man, wie oben beschrieben, bei der Oxydation des salzsauren Phenylhydrazinopyrins mit Quecksilberoxyd erhält, und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol dargestellt. Die dunkelrote Lösung hinterläßt beim Eindunsten das Chlormethylat als ölige Masse, die beim Behandeln mit Äther fest wird. Es wurde in Form des Platindoppelsalzes,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , analysiert, das als brauner Niederschlag ausfällt und bei 206–207° schmilzt.

0.1911 g Sbst.: 0.0389 g Pt.

Ber. Pt 20.24. Gef. Pt 20.35.

Das Jodmethylat,  $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{J} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot \text{HC} \begin{array}{l} \text{C} \end{array} \text{N}:\text{N} \text{C}_6\text{H}_5$ , wie oben angegeben erhalten, bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 194°.

0.1333 g Sbst.: 0.0781 g AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{J}$ . Ber. J 31.42. Gef. J 31.67.

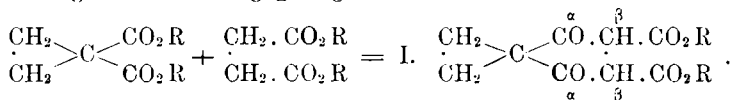
Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

#### 412. Don Radulescu: Über eine neue Bildungsweise von Spirocyclanen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Juli 1909.)

Wenn man die Claisensche Kondensation auf ein Gemisch von Trimethylen dicarbonsäureester und Bernsteinsäureester anwendet, so sollte man zu einem Spirocyclan-Abkömmling (I) nach folgender Gleichung gelangen:

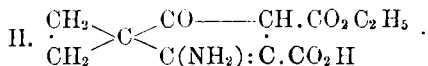


Ein Derivat von dieser Konstitution müßte um so mehr Interesse beanspruchen, als man nach einfachen Methoden von ihm aus zwei Reihen von Derivaten ( $\alpha$  und  $\beta$ ) erhalten sollte, die leicht das Studium der (*cis-trans*-) Stereoisomerie bei dieser neuen Körperklasse ermöglichen lassen sollten.

Wenn man sich zur Erzielung der Kondensation des Natriumäthylats bedient, so dauert die Reaktion sehr lange, und man erhält als unerwünschtes Reaktionsprodukt hauptsächlich Succinylbernsteinsäureester.

Ganz anders verläuft die Reaktion bei Benutzung von Natriumamid als kondensierendes Agens. Dieses greift zuerst den Trimethy-

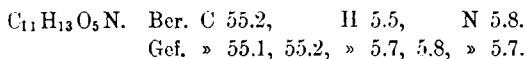
lencarbonsäureester an und nicht den Bernsteinsäureester, der gegen Natriumamid fast indifferent ist. Hierbei bildet sich in überwiegender Menge eine Verbindung, der ich die Formel II zuerteilen möchte.



Danach tritt gleichzeitig mit der Kondensation eine partielle Verseifung ein, ferner wirkt auch das Ammoniak auf den  $\beta$ -Ketonsäureester ein. Die Gründe, die mich zur Aufstellung dieser Formel führten, werde ich in einer späteren ausführlichen Mitteilung besprechen. Heute will ich mich darauf beschränken, die folgenden experimentellen Ergebnisse mitzuteilen:

Man vermischt 1 Mol. Trimethylencarbonsäureester und 1 Mol. Bernsteinsäureester mit 3 Vol. abs. Äther und kühlt mit Eis ab. Dann fügt man allmählich 2 Mol. fein gepulvertes Natriumamid hinzu; es entweicht reichlich Ammoniak, die Flüssigkeit erhitzt sich von selbst und gerät, wenn man nicht durch Eis kühlt, schließlich ins Sieden, unter teilweiser Verseifung des Reaktionsprodukts. Wenn man die Temperatur aber zwischen 8—10° erhält, so verläuft die Reaktion regelmäßig.

Nach 10—12 Stdn. ist die Reaktion unter den angegebenen Verhältnissen beendet, die Ammoniakentwicklung hat aufgehört, und es ist eine gelbbraune Masse entstanden. Das Reaktionsprodukt wird mit 1½ Vol. kalten Wassers behandelt, und die farblose Ätherschicht von der braunen wäßrigen Lösung getrennt. Beim Abkühlen kristallisiert aus der wäßrigen Lösung das erwartete Produkt in schönen, leicht rosafarbigem, glänzenden Blättchen aus, die von vornherein rein sind.



Die Substanz schmilzt unter Gasentwicklung bei 151—152°. Sie ist unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, sehr löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön violett. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Beim Erhitzen der Substanz auf 180—190° wird Kohlensäure und Ammoniak abgespalten und es entsteht ein blaues Produkt, das nicht ohne Zersetzung schmilzt, in Wasser leicht, in organischen Mitteln nicht löslich ist. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel entsteht eine voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. Schwermetalle werden dadurch gefällt. Die Eisenverbindung ist violett und außerordentlich wenig löslich.

Die oben erwähnte abgehobene Ätherschicht enthält noch eine bei 130° schmelzende Verbindung, die bisher nicht näher untersucht ist.

Einige vorläufige Versuche haben mir gezeigt, daß auch Tetramethyldicarbonsäureester im selben Sinne reagiert. In Arbeit sind ferner Versuche mit Trimethyldicarbonsäureester einerseits und Aceton, sowie dem Dimethylglutarsäureester von Komppa andererseits.

Ich darf wohl um die Überlassung dieses Gebietes für einige Zeit bitten.

Chemisches Institut der Universität Berlin, den 28. Juni 1909.

**413. Alfred Einhorn: Bemerkungen zur Abhandlung von J. Herzog: Eine neue Bildung von Estern durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Säuren.**

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli 1909.)

Die Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Chlorkohlensäurealkylestern auf organische Säuren deren Ester gebildet werden, ist nicht neu und die Behauptung, daß die als Zwischenprodukte bei dieser Reaktion entstehenden gemischten Säureanhydride nicht existenzfähig sind, wenigstens nicht in allen Fällen zutreffend.

Robert Otto und Wilhelm Otto<sup>1)</sup> haben schon vor 11 Jahren gezeigt, daß sich die Salze organischer Säuren in alkoholischer Lösung mit Chlorkohlensäurealkylestern in die Ester überführen lassen und daß bei dieser Reaktion zuweilen auch Säureanhydride entstehen, und im D. R. P. 117267<sup>2)</sup> ist die Darstellung einer ganzen Reihe von Carboxyalkylverbindungen organischer Säuren der Formel R.CO.O.CO-O-Alkyl, speziell auch die von Phenolcarbonsäuren beschrieben, deren Studium Hr. J. Herzog beabsichtigt.

Ich habe mich gelegentlich der Arbeit über die Alkylierung der Phenole<sup>3)</sup> auch mit der Alkylierung der Säuren unter Anwendung von Chlorkohlensäureestern beschäftigt und dabei in allen Fällen weit bessere Ausbeuten an Estern erhalten wie Hr. J. Herzog<sup>4)</sup>, der nur 10% der angewandten Säuren auf diese Weise zu verestern vermochte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 1516 [1888]; Arch. d. Pharm. **228**, 500 [1890].

<sup>2)</sup> Friedlaender, Fortschr. d. Teerfarben-Industrie **6**, 146.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 2237 [1909]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 2557 [1909].