

hitzen schmilzt sie bei etwa 190° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung. Beim Kochen mit Wasser findet Kohlensäure-Abspaltung statt, und aus der Lösung fällt salzsaures Phenylhydrazin alsdann ein Phenylhydrazon.

0.1392 g Subst.: 0.2530 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1322 g Subst.: 7.6 ccm N (16°, 750 mm).

C₉H₁₅O₅N. Ber. C 49.75, H 6.96, N 6.45.

Gef. » 49.6, » 7.1, » 6.7.

Für diese Untersuchung sind Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verwendet worden.

387. C. Mannich und Erich Ganz:

Über die Darstellung von Äthan-tetracarbonsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1922.)

Als wir für Versuchszwecke eine größere Menge Äthan-tetracarbonsäure benötigten, stießen wir bei deren Bereitung auf Schwierigkeiten. Die Vorschrift von Buchner und Witter¹⁾, die den Ester mit Natronlauge bestimmter Konzentration verseifen, liefert beim Arbeiten mit Mengen von über 3 g sehr schlechte Ausbeuten, wie auch kürzlich Philippi und Hanusch²⁾ festgestellt haben. Mit saurer Verseifung des Esters haben wir schlechte Erfahrungen gemacht: Konz. Salzsäure greift den Äthan-tetracarbonsäure-ester nicht an; konz. Schwefelsäure löst ihn zwar leicht, und bei vorsichtigem Wasserzusatz tritt Verseifung ein, ohne daß Kohlensäure-Entwicklung erfolgt, indessen macht die Trennung der Verseifungsprodukte von der Schwefelsäure Schwierigkeiten. Ein brauchbarer Weg wurde gefunden in der Hydrierung der Äthylen-tetracarbonsäure mit Palladium und Wasserstoff. Diese Säure ist verhältnismäßig leicht darzustellen, sie ist auch weit beständiger als die gesättigte Säure. Die Hydrierung verläuft ziemlich glatt, freilich wird dabei stets etwas Kohlensäure abgespalten.

Eine Lösung von 14 g Äthylen-tetracarbonsäure in 40 ccm Aceton wurde mit palladierter Kohle und Wasserstoff solange geschüttelt, bis keine Wasserstoff-Aufnahme mehr erfolgte. Durch Zugabe kleiner Mengen Palladiumlösung wurde die Hydrierung so beschleunigt, daß mindestens 100 ccm Gas in 1/2 Stde. ver-

¹⁾ B. 25, 1158 [1892]. ²⁾ B. 53, 1300 [1920].

braucht wurden. Die Aufnahme betrug im ganzen 1260 ccm. Nach Beendigung der Hydrierung leitete man das im Schüttelgefäß befindliche Gas durch Barytwasser, wobei ein Niederschlag von Bariumcarbonat entstand. Die von der Palladium-Tierkohle abfiltrierte Flüssigkeit wurde an der Luft eingedunstet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes aus Aceton konnte analysenreine Äthan-tetracarbonsäure erhalten werden. Schmp. 167—169° unter Gasentwicklung.

0.1698 g Subst.: 0.2172 g CO₂, 0.0428 g H₂O.
 C₆H₆O₈. Ber. C 34.96, H 2.93.
 Gef. » 35.0, » 2.8.

388. C. Mannich und D. Lammering: Über die Synthese von β -Keto-basen aus fett-aromatischen Ketonen, Formaldehyd und sekundären Aminen¹⁾.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1922.)

Wiederholt ist die Annahme gemacht worden, daß der Formaldehyd nicht nur bei der Bildung der Kohlenhydrate im Pflanzenstoffwechsel eine Rolle spielt, sondern daß er auch für die Synthese von stickstoff-haltigen Substanzen von biologischer Bedeutung ist. Diese Vermutung ist zuerst von Pictet ausgesprochen worden, und es fehlt nicht an Spekulationen über solche Synthesen, bei denen der Formaldehyd als einer der Bausteine auftritt²⁾. Jedoch sind die Bemühungen, diese Hypothese experimentell zu stützen, nicht sehr umfangreich.

In diesem Zusammenhange ist das weitere Studium einer Reaktion von Interesse, die von einfachen Aminsalzen mit Hilfe von Formaldehyd zu komplizierten Stickstoffverbindungen führt und die unter sehr milden Bedingungen verläuft. Bekanntlich treten die Salze des Ammoniaks, sowie der primären und sekundären Amine mit Formaldehyd und Substanzen mit beweglichem Wasserstoff-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Dietrich Lammering, Frankfurt a. M. 1922.

²⁾ s. z. B.: Robinson, Soc. 111, 876 [1917].

³⁾ Kürzlich haben Ruzicka und Fornasir z. B. versucht, durch Kondensation von Ammoniak, Formaldehyd und Aceton-dicarbonensäure ein γ -Piperidon-Derivat zu erhalten, freilich ohne Erfolg (Helv. chim. acta 3, 808 [1920]). Die Autoren haben bei der Angabe der Literatur übersehen, daß die Synthese eines γ -Piperidon-Derivates durch Formaldehyd-Kondensation bereits gelungen ist (Mannich, Ar. 255, 266 [1917]).