

destilliert, Rückstand mit Eiswasser zersetzt, aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 200°.

0.2232 g Sbst.: 9.10 ccm N (20°, 740.7 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.63.

Identifizierung des Umlagerungsproduktes: Das erhaltene Umlagerungsprodukt ist nicht identisch mit dem von P. Vieth¹⁾ hergestellten β -Naphthoe- α -naphthylamid vom Schmp. 157°, konnte aber mit dem bisher noch nicht beschriebenen in folgender Weise leicht erhältlichen α -Naphthoe- β -naphthylamid identifiziert werden: α -Naphthoylchlorid (mittels Thionylchlorids nach H. Meyer (l. c.) gewonnen), wird mit β -Naphthylamin in Benzol-Lösung zur Reaktion gebracht, wobei das Reaktionsprodukt sich sofort fest abscheidet; es kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein gewonnen werden und schmilzt, auch gemischt mit dem oben erhaltenen Umlagerungsprodukt, bei 200°.

0.1270 g Sbst.: 5.27 ccm N (23°, 762.5 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.82.

Somit ist erwiesen, daß bei der Umlagerung des als einziges erhaltenen α -Naphthyl- β -naphthyl-ketoxims der β -Naphthyl-Rest gewandert ist.

48. Erich Benary und Rudolf Schinkopf: Über eine Synthese von Muconsäure-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1922.)

Über die Einwirkung von α, β -Dichlor-äthyläther, $CH_2Cl \cdot CH(O C_2 H_5) Cl$, auf Natrium-malonester findet sich unseres Wissens in der Literatur nur eine kurze Äußerung von J. Wislicenus²⁾, der gelegentlich der Untersuchung von Reaktionen des Dichlor-äthers angibt, daß er mit Natrium-malonester reagiert. Über Ausführung und Produkte der Reaktion wird aber ein Aufschluß nicht erteilt. Wie wir fanden, verläuft die Reaktion in Äther leicht und glatt. In alkoholischer Lösung ist die Umsetzung nicht ausführbar, weil hier der Dichlor-äther lediglich, wie gelegentlich festgestellt wurde, Chlor-acetal³⁾ ohne Beteiligung des Malonesters liefert. Bei der Reaktion in Äther wurden zwei flüssige, durch fraktionierte Destillation leicht trennbare Verbindungen isoliert, deren Mengenverhältnis stark von dem des angewandten Malonesters und Dichlor-äthers, sowie von der Temperatur abhängt. Die eine niedriger siedende war chlorhaltig

¹⁾ A. 180, 325 [1876]. ²⁾ A. 226, 262 [1884].

³⁾ Lieben, A. 146, 193 [1868].

und erwies sich als normales Kupplungsprodukt aus je 1 Mol. der Komponenten, ihr ist die Konstitution $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ des α -Carboxäthyl- β -äthoxy- γ -chlor- n -buttersäure-äthylesters zuzuschreiben. Sie entsteht dann, wenn man die Temperatur niedrig hält und Dichlor-äther im Überschuß anwendet. Ihre Reaktionen sollen noch studiert werden. Das halogenfreie Öl hat die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$, entsteht also nach der Gleichung: $\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2 + 2\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8 + 2\text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wobei sich der abgespaltene Alkohol mit Dichlor-äther zu Chlor-acetal vereinigt. Die Substanz ist darnach der $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Dihydromucon- α, δ -dicarbonsäure-tetraäthylester, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$. Er wird fast als einziges Produkt erhalten, wenn der Dichlor-äther bei der Reaktion stets überschüssigen Natrium-malonester vorfindet.

Den chlorfreien Ester haben wir bereits etwas näher untersucht. Bemerkenswert ist, daß er, wie ein Enol in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung gibt. Man muß dabei die Bildung eines Enolester-Salzes annehmen, ähnlich wie bei dem analog konstituierten um die CH_2 -Gruppe ärmeren Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester¹⁾, der eine kornblumenblaue Eisenchlorid-Reaktion gibt. Der Dihydromucon-dicarbonsäure-tetraäthylester ist durch ein Triamid, das er in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und ein Tetramid, das er mit wäßrigem Ammoniak liefert, charakterisiert. Bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig geht er in den entsprechenden gesättigten Ester, den n -Butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester²⁾, über.

In Chloroform nimmt der Dihydro-ester leicht 3 Atome Brom auf, zwei offenbar unter Addition und eines unter Substitution. Diesem Tribromid dürfte die Konstitution: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ des α, β, δ -Tribrom- n -butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylesters zukommen. Auffallend ist das Verhalten dieses Tribromids gegenüber Pyridin. Dieses nimmt beim Erwärmen das gesamte Brom heraus, und es entsteht ein schön krystallisierter Ester $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$. Er bildet sich auch bei Destillation des Bromids im Vakuum unter Brom- und Bromwasserstoff-Abspaltung. Da er monomolekular ist und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig zum n -Butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -

¹⁾ Gutzeit und Dressel, B. 22, 1415 [1880]; K. H. Meyer, B. 45, 2864 [1912].

²⁾ Perkin, Soc. 51, 19; 65, 579 [1894].

tetracarbonsäure-tetraäthylester, wie der oben erwähnte Dihydro-ester reduziert wird, liegt keine ringförmige Verbindung (etwa mit Tetramethylenring) vor, sondern eine aliphatische. Darnach muß der Ester der Mucondicarbonsäure-tetraäthylester, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, sein, dessen Synthese bisher nicht gelungen ist¹⁾.

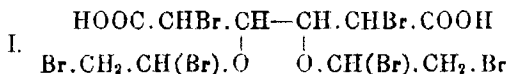
Ein Versuch, zu dem Ester auf anderem Wege durch Erhitzen von Acetylendichlorid mit Natrium-malonester in alkoholischer Lösung im Rohr auf ca. 120° über das zu erwartende Kupplungsprodukt zu gelangen, versagte, da die Komponenten nicht in Reaktion traten. Es wurde ferner festgestellt, daß der Ester auch nicht beim Erwärmen des α, δ -Dibrom-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylesters²⁾, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}:\text{CH}_2:\text{CH}_2:\text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, mit Pyridin entsteht, aus dem er durch Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff hätte hervorgehen können. Der sicherste Konstitutionsbeweis hätte in dem Abbau des Esters zur Muconsäure gelegen. Es konnte aber bei den Verseifungsversuchen bisher diese Säure nicht nachgewiesen werden. Warum sie beim Kochen des Esters mit rauchender Salzsäure nicht entsteht, hat sich bereits aufklären lassen, indem dabei zwei andere Säuren erhalten wurden, denen die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ zuzuschreiben ist. Die erste entsteht nach der Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{10} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, die zweite aus der ersten Säure durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlendioxyd, letztere Säure wird als Hauptprodukt erhalten und entsteht allein, wenn lange mit Salzsäure erhitzt wird. Sie ist als Rohprodukt ein Öl, das nach Destillation beim Abkühlen erstarrte und bei 19.5° schmolz. Die erste Säure geht beim Erhitzen für sich in die zweite über. Erstere erwies sich als vierbasisch, letztere als zweibasisch. Demzufolge ist der Reaktionsverlauf so zu erklären, daß in dem Mucondicarbonsäure-ester die 4 Estergruppen verseift werden; gleichzeitig erfolgt aber Aufnahme von 2 Mol. Alkohol, was nur durch Addition an die Doppelbindungen möglich erscheint. Solche Anlagerungen sind bekannt, z. B. addiert auch die Doppelbindung im Acrolein bei der Acetalbildung Alkohol³⁾. Für die vierbasische Säure ist darnach die Formel: $(\text{COOH})_2\text{CH}:\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}(\text{COOH})_2$ der β, γ -Dihydroxy-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure anzunehmen

¹⁾ vergl. Behrend, A. 394, 229 [1912].

²⁾ Lean, Soc. 77, 107 [1900]; Willstätter und Lessing, B. 35 2071 [1902].

³⁾ vergl. E. Fischer und Griebel, B. 30, 3056 [1897].

und für die daraus entstehende zweibasische Säure die Konstitution $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ der β,γ -Diäthoxy-adipinsäure. Die Gegenwart der Äthoxygruppen bestätigte sich beim Bromieren der letztgenannten Säure. Dabei werden 6 Bromatome aufgenommen. Wahrscheinlich ist für das gebildete Bromderivat die Konstitution (I) einer α,δ -Dibrom- β,γ -bis-[α',β' -dibrom-äthoxy]-adipinsäure.



Unsymmetrische Bromierung der Äthoxygruppen ist in Analogie zum Verhalten des Äthyläthers bei der Halogen-Einwirkung anzunehmen.

Beschreibung der Versuche.

1.2-Buten-1.1.4.4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (α,β -Dihydromucon- α,δ -dicarbonsäure-tetraäthylester).

Zu Natrium-malonester, den man in ca. 500 g absol. Äther aus 15 g Natrium und 107 g Malonester bereitet hat, läßt man unter Sieden des Äthers allmählich 50 g α,β -Dichlor-äthyläther zutropfen. Es erfolgt sofort Reaktion; der dicke Salzbrei verschwindet, und unter Gelbfärbung scheidet sich Kochsalz aus. Man läßt noch kurze Zeit die Flüssigkeit sieden und schüttelt nach dem Erkalten zweimal mit Wasser durch. Der mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterläßt beim Abdestillieren ein gelb gefärbtes Öl, das der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Dabei erhält man einen Vorlauf, der bei 13 mm bis ca. 130° übergeht. Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck ergab sich, daß er aus einem Gemisch von Chlor-acetaldehyd, Chlor-acetal und unveränderten Dichlor-äther bzw. Malonester besteht. Bei weiterer Vakuum-Destillation steigt die Temperatur rasch, und es geht der Dihydromucon-dicarbonsäureester unter geringfügiger Bildung von Dämpfen bei 200—230° als dickes, farbloses Öl über. In dicker Schicht ist die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt. Dies Präparat ist für weitere Umsetzungen rein genug. Bei wiederholter Destillation wurde der Sdp.₁₃ 223—225° gefunden. Ausbeute ca. 75 g. Von der unten beschriebenen Halogenverbindung entsteht so fast gar nichts. Der Ester hinterläßt bei jeder Destillation einen dunkel gefärbten harzigen Rückstand. In Benzol ist die Reaktion gleichfalls ausführbar, doch bietet dies keine Vorteile.

0.1634 g Sbst.: 0.3332 g CO₂, 0.1040 g H₂O.
 C₁₆H₂₄O₈. Ber. C 55.80, H 7.0.
 Gef. » 55.63, » 7.12.

Der Ester ist mit den üblichen organischen Mitteln mischbar, nicht löslich in Wasser. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine blutrote Färbung. Die Lösung entfärbt Brom momentan. Ammoniakalische Silberlösung wird stark reduziert. Siedendes wäßriges Alkali wirkt auf den Ester nicht ein, dagegen heiße konz. Salzsäure. Mit alkoholischem Kali erfolgt Verseifung. Kocht man den Ester mehrere Stunden mit Zinkstaub und Eisessig, so wird er zum Butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester¹⁾ reduziert. Da dieser flüssig ist, wurde zwecks sicherer Identifizierung daraus das Dibromid (Schmp. 83°) hergestellt, das sich mit einem aus diesem Ester hergestellten Präparat²⁾ als identisch erwies.

1,2-Buten-1,1,4,4-tetracarbonsäure-monoäthylestertriamid wird erhalten, wenn man den Dihydro-ester mit kalt gesättigtem alkoholischem Ammoniak mehrere Tage stehen läßt. Es krystallisiert aus der Lösung allmählich in warzenförmigen Aggregaten aus. Aus heißem Wasser erhält man Nadelchen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Beim Stehen mit verd. wäßriger Alkalilauge erfolgt langsam Verseifung unter Ammoniak-Entbindung.

0.1792 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 20.0ccm N (19°, 758 mm).

C₁₀H₁₅O₅N₃. Ber. C 46.67, H 5.88, N 16.34.
 Gef. » 48.81, » 5.81, » 16.20.

Das Amid ist in den üblichen organischen Mitteln unlöslich, schwer in Wasser. Es reduziert stark ammoniakalische Silberlösung.

1,2-Buten-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramid

krystallisiert beim Stehen des Dihydro-esters mit konz. wäßrigem Ammoniak bei häufigem Durchschütteln allmählich aus. Es wurde mit Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus wenig heißem Wasser scheidet es sich in farblosen Nadelchen ab, die unter bei etwa 238° beginnender Veränderung bei 257° unter Zersetzung schmelzen.

0.1402 g Sbst.: 0.2162 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 33.4ccm N (21°, 762 mm).

C₈H₁₂O₄N₄. Ber. C 42.08, H 5.30, N 24.56.
 Gef. » 42.07, » 5.52, » 24.48.

Das Tetramid ist in den gebräuchlichen organischen Mitteln unlöslich, in Wasser etwas leichter löslich als das Triamid.

¹⁾ Perkin, l. c.

²⁾ Willstätter und Lessing, l. c.

1.2-Buten-1.1.4.4-tetracarbonsäure,
($\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromucon- α,δ -dicarbonsäure)

wird beim Kochen des Dihydro-esters mit alkoholischem Kali während mehrerer Stunden erhalten. Nach dem Abdampfen löst sich der Rückstand klar in Wasser. Beim Ansäuern fällt so gut wie nichts aus. Die essigsäure Lösung gibt mit Kupferacetat, Barium- oder Calciumchlorid keine schwer löslichen Salze. Dagegen fällt Bleiacetat ein in Wasser unlösliches, schwach gelblich gefärbtes Bleisalz, das den Analysen zufolge dreibasisch ist.

0.3636 g Sbst.: 0.3076 g PbSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{Pb}_3$. Ber. Pb 57.57. Gef. Pb 57.80.

Beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension und Eindunsten zuletzt über Schwefelsäure im Exsiccator hinterbleibt die Säure als amorphe, spröde farblose Masse, die an der Luft zerfließt. Krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

α -Carboxäthyl- β -äthoxy- γ -chlor-*n*-buttersäure-
äthylester.

Zur Darstellung versetzt man den aus 107 g Malonester und 15 g Natrium in absol. Äther hergestellten Natrium-malonester nach sorgfältiger Kühlung mit Eis-Kochsalz auf einmal mit 100 g α,β -Dichlor-äther und läßt das Gemisch unter Eiskühlung über Nacht stehen. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie oben bei der Darstellung des chlorfreien Esters. Das gewonnene Rohöl zerlegt man bei der Vakuum-Destillation in 3 Fraktionen. Die erste bildet den Vorlauf, der bis etwa 110° übergeht, die zweite von 110—180° enthält vorwiegend die Halogenverbindung, dann folgt im wesentlichen chlorfreier Ester, dessen Bildung sich nicht völlig vermeiden läßt. Bei wiederholter Destillation ging die Halogenverbindung unter 13 mm bei 149—152° als farbloses, leichtflüssiges Öl über. Es ist mit den üblichen organischen Solvenzien mischbar, dagegen unlöslich in Wasser. Eine Eisenchlorid-färbung gibt der Ester nicht.

Das Chlor ist in der Substanz ziemlich leicht beweglich.

0.1600 g Sbst.: 0.2916 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.2007 g Sbst.: 0.1055 g AgCl .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. C 49.52, H 7.18, Cl 13.30.

Gef. » 49.72, » 7.15, » 13.00.

α,β,δ -Tribrom-*n*-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäureäthylester.

Tropft man zu 10 g Dihydromucon- α,δ -dicarbonsäure-ester in Chloroform allmählich 10 g Brom, so erfolgt anfangs rasch, später langsamer

Absorption unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch Einstellen in kaltes Wasser vermeidet man zu starke Erwärmung. Sonnenlicht beschleunigt den Reaktionsverlauf. Nach mehrstündigem Stehen verdunstet man die Lösung im Vakuum. Die zähe, gelblich gefärbte Masse krystallisiert allmählich beim Anreiben oder Animpfen. Aus Alkohol scheidet sich das Tribromid in sechseckigen Pyramiden ab, die bei 61–63° schmelzen. Größere Mengen auf einmal zu bromieren, empfiehlt sich nicht.

0.2134 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0775 g H₂O. – 0.2121 g Sbst.: 0.2051 g AgBr.
 C₁₆H₂₃O₈Br₃. Ber. C 32.95, H 3.98, Br 41.12.
 Gef. » 32.93, » 4.06, » 41.15.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser, schwer in Petroläther, mäßig in Alkohol und Äther. Gegen kalte wäßrige Alkalien ist es beständig, wird aber von alkoholischem Kali unter Abspaltung von Bromkalium verändert. Mit alkoholischem Ammoniak gibt es eine intensiv tintenblaue Färbung.

α, γ-Butadien-*α, α, δ, δ*-tetracarbonsäure-tetraäthylester (*α, δ*-Mucodnicarbonsäure-tetraäthylester).

Erwärmt man das Bromid mit der doppelten Menge Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, so entsteht unter Abscheidung von Brompyridinverbindungen eine braune Lösung. Beim Eingießen in Eiswasser gehen diese in Lösung, und der Ester beginnt sofort sich abzuschneiden. Die dunkelbraunen Krystalle werden bei wiederholtem Umkrystallisieren aus möglich wenig Alkohol farblos. Man gewinnt so weiche verfilzte Nadeln, die bei 56–57° schmelzen. Ausbeute ca. 88% der theoretischen.

0.1742 g Sbst.: 0.3575 g CO₂, 0.0995 g H₂O.
 C₁₆H₂₂O₈. Ber. C 56.12, H 6.48.
 Gef. » 55.99, » 6.39.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in schmelzendem Benzol ergab einfaches Molekulargewicht: 0.4426 g Sbst. in 19.07 g Benzol führten zu einer Depression von 0.36°. Ber. Mol.-Gew. 312, gef. 323.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Äther. Er reduziert leicht ammoniakalische Silberlösung, entfärbt Permanganat und Bromwasser. Siedende Alkalien und heiße konz. Salzsäure verseifen.

Der Ester entsteht auch aus dem Tribromid, wenn man es trocken auf 120–150° im Vakuum bei 13 mm erhitzt. Es entweichen dann Brom und Bromwasserstoff, und bei weiterem Erhitzen destilliert der Ester gegen 250° farblos über und erstarrt rasch in der Vorlage. Bei ca. 3-stündigem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig erfolgt Reduktion zum Butan-*α, α, δ, δ*-tetracarbonsäure-tetraäthylester, der wie oben identifiziert wurde.

Kocht man den Ester mit etwa der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure unter Rückfluß, so geht er allmählich im Laufe von etwa 3 Stdn. in Lösung. Dampft man die Flüssigkeit im Va-

kaum zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und dampft wiederum ein, so hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Stehen mit Chloroform zum Teil krystallisiert. Die ausgeschiedene Substanz ist die

β, γ -Diäthoxy-*n*-butan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure.

Sie scheidet sich aus Essigester in weißen fächerförmig vereinigten Nadeln ab, die bei 132° schmelzen und gegen 140° Kohlendioxyd entwickeln. Die Säure war von Spuren Halogen nicht völlig zu befreien. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther.

0.1445 g Sbst.: 0.2397 g CO₂, 0.0086 g H₂O.
 C₁₂H₁₈O₁₀. Ber. C 44.71, H 5.6.
 Gef. » 45.25, » 5.39.

Bei der Titration verbrauchten 0.0590 g Sbst. 7.74 cem $\frac{1}{10}$ -*n*. NaOH in Gegenwart von Phenol-phthalein (Ber. 7.33 cem für 1 Carboxyle).

β, γ -Diäthoxy-*n*-butan- α, δ -dicarbonsäure
 (β, β -Diäthoxy-adipinsäure)

entsteht neben der eben beschriebenen Säure beim Verseifen des Mucon-dicarbonsäureesters mit rauchender Salzsäure. Sie ist nach deren Abscheidung mittels Chloroforms in der Chloroform-Mutterlauge enthalten und läßt sich durch Destillation im Vakuum reinigen. Hier ging sie unter 13 mm Druck bei 149° fast ohne Rückstand als farb- und geruchloses Öl über. Im Kältegemisch erstarrt sie sofort zu dicken, spießförmigen Krystallen, die bei 19.5° (Thermometer in der Schmelze) sich verflüssigen. Auch diese Säure enthielt Spuren Halogen, deren Entfernung nicht gelang. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, wenig in Äther. Schwer lösliche Salze waren nicht erhältlich.

0.1952 g Sbst.: 0.3170 g CO₂, 0.1235 g H₂O.
 C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 51.26, H 7.75.
 Gef. » 51.12, » 7.16.

Bei der Titration verbrauchten 0.1717 g Sbst. 14.53 cem $\frac{1}{10}$ -*n* NaOH mit Phenol-phthalein als Indicator (Ber. 14.66 cem). Bei einer Molekulargewichts-Bestimmung in schmelzendem Benzol gaben 0.3979 g Sbst. in 15.65 g Benzol eine Depression von 0.192°. Ber. Mol.-Gew. 216. gef. 258.

Die Säure entsteht auch beim Erhitzen der oben beschriebenen Tetracarbonsäure über den Schmelzpunkt.

α, δ -Dibrom- β, γ -bis-[α', β' -dibrom-äthoxy]-*n*-butan-
 α, δ -dicarbonsäure.

2 g Dicarbonsäure wurden in Chloroform bis zur bleibenden Färbung tropfenweise mit Brom versetzt, wozu etwa 9 g erforderlich waren. Dabei erfolgt heftige Bromwasserstoff-Entbindung und Erwärmung, so daß Kühlung mit Wasser erforderlich ist. Nach dem Verdunsten erstarrte der Rückstand. Aus Tetrachlorkohlenstoff schied sich das Bromid in weißen Nadelchen ab, die bei 77—78° schmolzen.

0.200 g Sbst.: 0.1252 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.2609 g Ag Br. — 0.1887 g Sbst.: 0.1884 g Ag Br.

C₁₀H₁₂O₆Br₆. Ber. C 16.96, H 1.71, Br 67.76.

Gef. » 17.07, » 1.99, » 67.70, 67.54.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht in Aceton, Essigester, Äther, Eisessig, Alkohol, Benzol, weniger in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Aufnehmen in Sodalösung fällt sie beim Ansäuern nicht wieder aus.

Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden; insbesondere sollen an Stelle von Malonester andere Verbindungen mit beweglicher Methylengruppe angewandt werden.

**49. Wilhelm Strecker und Ludwig Claus:
Über Selenstickstoff**

(Eingegangen am 10. November 1922.)

Der Selenstickstoff wurde als amorphes, hell orange-farbenes Pulver, von äußerst explosiver Natur, im Jahre 1859 von Wöhler aufgefunden und ein Jahr später von Espenschied¹⁾ dargestellt. Beide Forscher gewannen ihn, indem sie über Selen-tetrachlorid, das in einem langen Glasrohr ausgebreitet und mit Schnee-Kochsalz-Mischung gekühlt war, trocknes, mit Wasserstoff oder Luft stark verdünntes Ammoniak-Gas leiteten. Da dieses Verfahren häufig zu Explosionen führte, schlammte Verneuil²⁾ das Selen-tetrachlorid in Schwefelkohlenstoff auf und leitete durch die Suspension einen Strom von trockenem Ammoniak, bis die sich zuerst abscheidenden braunen Flocken eine schöne hell orangegelbe Farbe angenommen hatten, worauf das fertige Produkt abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet und von beigemengtem Chlorammonium durch Auswaschen mit Wasser befreit wurde.

¹⁾ A. 113, 101 [1860].

²⁾ Bl. [2] 38, 548 [1882].