

114. Arnaldo Piutti: Synthese der Trimesinsäureäther.
 (Eingegangen am 22. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Um durch die Synthese Aufschluss über die Constitution der Asparagine zu erhalten, beabsichtigte ich die Darstellung der Aethylverbindung des Halbaldehyds der Malonsäure $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder des Formylessigsäureäthers durch die Einwirkung von Ameisensäure auf Natriumessigäther zu unternehmen. Die zahlreichen Arbeiten von Geuther, Wanklyn, Oppenheim und Precht, Frankland und Dupper, und neuerlichst von Baeyer bezüglich der Einwirkung des Natriums auf die Aether lassen die Bildung des Formylessigäthers bei dieser Reaction nicht wahrscheinlich erscheinen, dennoch, zumal ich in der Litteratur keine Angaben fand, verfuhr ich zunächst nach den Angaben von Wislicenus¹⁾ bezüglich der Darstellung des Acetessigäthers.

Ich liess fein geschnittenes Natrium auf Essigäther einwirken und that zu dem noch warmen Reactionsproduct Ameisensäure; indess weder so, noch auch bei Niedrighalten der Temperatur gelang es mir in den Reactionsproducten die gewünschte Verbindung zu erhalten. — Ich änderte dann meinen Versuch in der Weise ab, dass ich fein geschnittenes Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisen- und Essigäther einwirken liess. Die Anfangs ziemlich heftige Reaction hat statt unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenoxyd; man that deshalb gut, den Kolben durch Eis zu kühlen und erst, nachdem alles Natrium verbraucht ist, zu erwärmen. Man erhält so schliesslich eine gelbbraune, dichte, fluorescirende Flüssigkeit, zu welcher man, während sie noch warm ist, Essigsäure hinzufügt und zwar in solcher Verdünnung, dass völlige Lösung der anfangs abgeschiedenen krystallinischen Fällung erfolgt. Zur Abscheidung des unangegriffenen Aethers destillirt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und giebt dann zu dem Kolbeninhalt bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser. Ein sich ausscheidendes Oel löst man wieder durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol. Nach dem Stehen scheiden sich lange, prismatische, glänzende Nadeln ab, die, einige Male aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 133° schmelzen und bei der Analyse ergaben:

C	61.29 pCt.
H	6.21 ,

Zahlen, welche mit denen für die Formel des Formylessigäthers minus 1 Molekül Wasser (C 61.22; H 6.12) übereinstimmen.

Der Körper besitzt indessen die Eigenschaften eines aromatischen Aethers: mit concentrirtem Kalihydrat gekocht, erhält man Alkohol

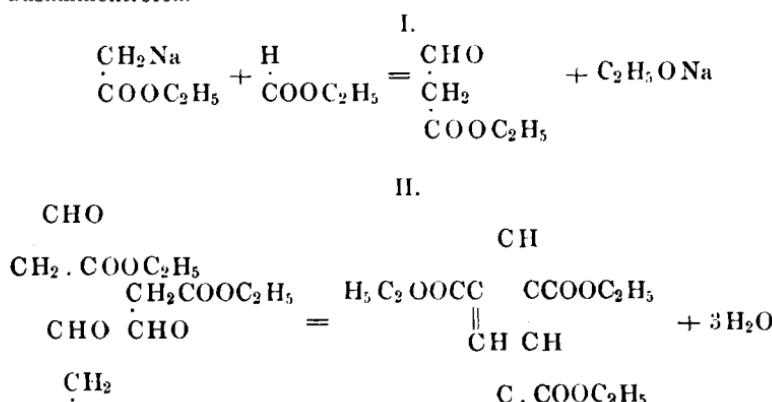
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 161.

und beim stärkeren Erhitzen des trockenen Rückstandes Benzol. Der Schmelzpunkt¹⁾), sowie die sonstigen Eigenschaften charakterisiren den Körper als »Trimesinsäuretriäthylester« $C_6H_3(COO\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — Trimesinsaures Silber wurde aus dem neutralen Kalisalz durch Fällung mit salpetersaurem Silber erhalten.

Gefunden	Ber. für $C_6H_3(\text{COOAg})_3$
Ag 61.06	61.02 pCt.

Zur Darstellung der freien Säure empfahl es sich, von dem Kupfersalz auszugehen und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Die Bildung des Trimesinsäuretriäthylesters beim Einwirken von Natrium auf das Gemisch von Ameisen- und Essigsäureäther lässt sich nur erklären durch die intermediäre Bildung des Formylessigäthers, von dem 3 Moleküle unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zusammentreten.



Beim Einwirken von Natrium auf die andern Aether der Ameisen- und Essigsäure müsste man obiger Gleichung gemäss immer die Trimesinsäureäther des mit der Essigsäure vereinten Alkoholradicals erhalten, während das Alkoholradical der Ameisensäure in der Form von Alkoholat austritt. — Durch Einwirken von Natrium auf:

1. Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäuremethyl und Essigsäureäthyl
2. Ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäureäthyl und Essigsäuremethyl

sollte man im ersten Falle Trimesinsäureäthyl, im zweiten Falle Trimesinsäuretrimethyl erhalten. Indessen ist das Reactionsproduct in beiden Fällen ein Gemisch von Trimesinsäuremethyl und -äthyl, zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $105-110^\circ$ und lässt sich auch durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol nicht

¹⁾ Fittig und Furtenbach: Annalen 147, 301 gaben 129° an; Ost (Journ. f. pract. Chem. 15, 314): 133° .

trennen. — Trimesinsäuretrimethyl erhielt ich leicht durch Einwirken von Jodmethyl auf trimesinsaures Silber, es krystallisiert in kleinen, seideglänzenden, bei 143° schmelzenden Nadeln, schmilzt also 10° höher als die entsprechende Aethylverbindung. Ein Gemisch gleicher Theile bei dem Aether schmilzt genau bei $105-110^{\circ}$. — Wenn man das Natrium im Essigäther löst und allmählich Ameisensäureäethyl hinzufügt, so hat eine ziemlich kräftige Reaction statt. Der Ameisenäther wird völlig in Alkoholat und Kohlenoxyd zersetzt und aus dem Endproduct erhält man nur Acetessigäther. Dieser Versuch spricht zu Gunsten obiger Gleichungen, für welche die gleichzeitige Anwesenheit der beiden Aether nöthig ist, um durch Einwirkung von Natrium zum Trimesinsäureäther zu gelangen.

Die angegebene Weise der Darstellung des Trimesinsäureäthers empfiehlt sich durch Einfachheit der Ausführung bei guter Ausbeute. Aus 100 g Ameisensäureäther konnte ich 6—7 g reinen Trimesinsäureäther erhalten. Ueberdies gewinnt man aus den wässrig-alkoholischen Mutterlaugen, aus denen der Aether auskrystallisierte, eine nicht unbedeutende Menge von Acetessigäther wieder.

Das Studium der Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisen- und Acetessigäther beabsichtige ich fortzusetzen.

115. C. Willgerodt und F. Dürr: Ueber tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid und Acetonchloroformäther.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Lässt man Phosphorpentachlorid auf festes Acetonchloroform bei Wasserbadwärme einwirken, so entstehen: Tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid, Acetonchloroformäther, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Die neuen organischen Verbindungen werden rein erhalten, indem man das Phosphorsäurechlorid mit Wasser zerlegt und das gewonnene, über Chlorcalcium getrocknete Oel der fractionirten Destillation unterwirft. Die bis zu 160° übergehende Fraction enthält den Aether; die von $160-170^{\circ}$ siedende, in der Vorlage fast gänzlich erstarrende dagegen das Tetrachlorid, das durch Abpressen, Umkrystallisiren aus Schwefeläther und Sublimiren leicht vollständig rein erhalten werden kann.