Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 9. October 1899.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Fischer, S. Gabriel, G. Kraemer, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie in Vertretung des General-Secretärs Hr. R. Stelzner.

43. Der Vorstand beschliesst die Ueberreichung einer Adresse zur Hundertjahrfeier der Technischen Hochschule in Berlin.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

426. G. Errera: Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen.

I. Einwirkung von Aethoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester.

(Eingeg. am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

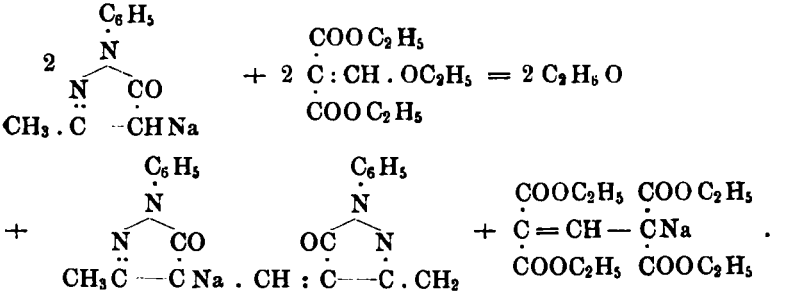
Die Leichtigkeit, mit welcher der Aethoxymethylenacetessigester und der Aethoxymethylenmalonsäureester, sowie das Aethoxymethylenacetylaceton auf den Acetessigester, den Malonsäureester und das Aceton einwirken und die entsprechenden Methenyl-Verbindungen bilden [1]), hat mich zur Untersuchung der Bildung und der Eigenschaften der gemischten Methenylverbindungen angeregt, welche man durch das Zusammenfügen der Aethoxymethylenester mit Körpern erhalten kann, die anders sind als diejenigen, aus welchen sie herstammen. Auch habe ich schon eine derartige Substanz, obwohl in unreinem Zustande, mit der Benennung Cyancarboxylglutaconsäureester in diesen Berichten (31, 1241) beschrieben.

Die Darstellung der Methenylverbindungen wird aber durch einen unerwarteten Umstand erschwert, welcher die Ergebnisse beträchtlich verwickelt, indem sich meistens, wenn nicht gerade immer, neben der

---

[1]) Claisen, Ann. d. Chem. 297, 1.

gewünschten Verbindung (oder an deren Stelle) die beiden einfachen Methenylabkömmlinge bilden. Ein typischer Fall ist z. B. die Reaction des gewöhnlichen Phenylmethylpyrazolons auf Aethoxymethylenmalonsäureester in Gegenwart des Natriumäthylats, bei welcher es mir nicht gelang, andere Producte zu erhalten als Methenylbismethylphenylpyrazolon und Dicarboxylglutaconsäureester [1]), entsprechend der Gleichung:

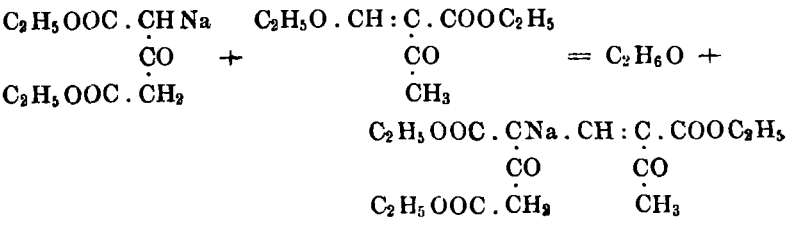


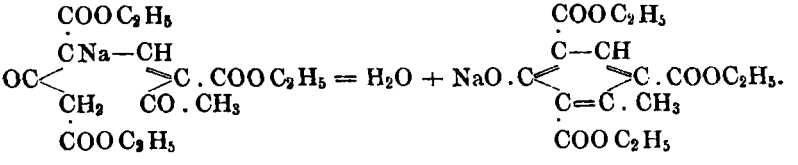
Ich habe noch nicht eine genügende Anzahl von Fällen untersucht, um feststellen zu können, weshalb in einigen die Reaction die soeben beschriebene ist, während in anderen eine gewisse Menge des gemischten Abkömmlings gebildet wird. Ebensowenig werde ich jetzt den Reactionsmechanismus erörtern, d. h. die Frage, ob zwei Moleküle der Methenylverbindung auf einander reagiren, um zwei Moleküle der einfacheren Verbindung zu bilden, oder ob (was wahrscheinlicher ist) der Aethoxymethylenester vor der Condensation auf die zweite Verbindung reagirt, sodass dieselbe die Gruppe : CH . OC_2H_5 erhält. Es mag einstweilen genügen, nur die Thatsache zu erwähnen, durch welche die Ausbeute an gemischten Methenylverbindungen viel geringer ist, als die theoretische.

Indem ich mir vorbehalte, in der Folge andere derartige Fälle mitzutheilen, deren Untersuchung ich bereits vorgenommen habe, beschreibe ich in gegenwärtiger Mittheilung einen derjenigen, bei welchen die Ausbeute eine gute ist, da sie 75 pCt. der theoretischen erreicht, und zwar die Einwirkung des Aethoxymethylenacetessigesters auf Acetondicarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat. Die Reaction findet unter Wärmeentwickelung statt. In Gegenwart von nur einem Mol.-Gew. Natriumäthylat wird die Natrium-

[1]) Vom Phenylmethylpyrazolon und vom Aethoxymethylenacetessigester ausgehend, ist es mir gelungen, eine Substanz herzustellen, welche ich noch nicht analysirt habe und die wahrscheinlich die gewünschte Methenylverbindung ist. Die Ausbeute hängt auch vom gebrauchten Condensationsmittel (Natriumäthylat, Essigsäure etc.) ab. Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand in einer folgenden Mittheilung eingehend zu erörtern.

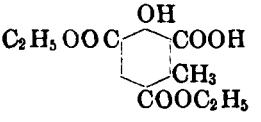
verbindung des Acetondicarbonsäuremethenylacetessigesters gebildet, welche unverändert zeitweilig in der Flüssigkeit gelöst bleibt, nur langsam unter Wasserabscheidung eine cyclische Condensation erleidet und sich in die entsprechende Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters verwandelt. Arbeitet man dagegen in Gegenwart von zwei Mol.-Gew. Natriumäthylat, so erfolgt die obige Condensation viel rascher:





Der Methyloxytrimesinsäureester wird durch Kochen mit der äquimolekularen oder bimolekularen Natriumhydratmenge in wässriger Lösung theilweise verseift, indem er sich in den Diäthyl- oder den Monoäthyl-Ester verwandelt. Aus zahlreichen Versuchen zur Bestimmung der Structur konnte keine sichere Folgerung gezogen werden.

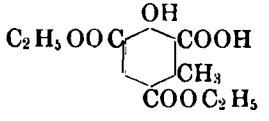
Für den Diäthylester wurde zuerst die Erhitzung auf hohe Temperatur benutzt, in der Hoffnung, durch das Austreiben der Carboxylgruppe die Bildung eines neuen Esters zu erzielen, dessen Structur leicht festzustellen wäre. Leider ist der Zersetzungsvorgang undeutlich: wenn man selbst von ganz reinem Diäthylester ausgeht, erhält man unter Kresolbildung wiederum eine ziemlich beträchtliche Menge des Triäthylesters, und es bleibt endlich eine Flüssigkeit übrig, welche durch Verseifung Metaoxyuvitinsäure giebt. Nach der Bildung letzterer Säure zu urtheilen, sollte dem Diäthylester die Structur

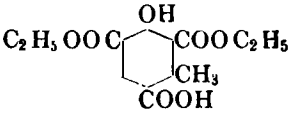


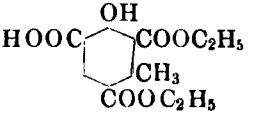
zukommen; jedoch ist der Grund kein gültiger, wenn man die Triäthylesterbildung in Betracht zieht. Diese merkwürdige Reaction ist, bei der vollkommenen Reinheit des ursprünglichen Diäthylesters, nur

durch eine Wanderung der Aethylgruppe aus den esterificirten Carboxylgruppen zu den nicht esterificirten erklärlich, während die erstere Annahme voraussetzt, dass die Carboxyäthylgruppen trotz der Erwärmung unverändert bleiben.

Nach jenem Misserfolg gedachte ich die Meyer'sche Methode zur Feststellung der Structur der aromatischen Säuren anzuwenden, welche bekanntlich auf deren Esterificirungsfähigkeit beruht: ein Diäthylester der Form I sollte nicht

I. 

II. 

III. 

weiter esterificirt werden, während ein Ester, der Form II oder III, den neutralen Ester wieder geben sollte. Den Anweisungen Meyer's[1]) folgend, fand ich, dass nach fünfstündigem Kochen 15 pCt. des sauren Esters wieder in den neutralen umgewandelt waren. Wenn nun die Meyer'sche Aeusserung, dass mit der Fischer'schen Methode »aus den *o, o*-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten wird«, wörtlich aufzufassen ist, wäre also dem Ester eine der beiden Formeln II oder III zuzuschreiben (was übrigens mit der von Meyer erkannten Thatsache stimmen würde, dass die zwischen zwei Orthogruppen stehenden Carboxylgruppen schwieriger verseift werden, als andere), und die Bildung der Metaoxyuvitinsäure als das Ergebniss einer abnormen Reaction zu betrachten. Andererseits ist 15 pCt. an esterificirter Verbindung keine grosse Menge, und da sich die aromatischen Oxysäuren, wie aus den Beobachtungen Meyer's hervorgeht, beim Esterificiren nicht genau so verhalten wie die Säuren, welche im Benzolring keine Hydroxylgruppe enthalten, so sind die Ergebnisse meiner Untersuchung nicht genügend, um alle Zweifel zu beseitigen.

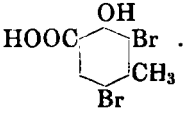
Vom Monoäthylester hatte ich keine genügende Menge zur Verfügung, um viele Versuche zu veranstalten; ich habe mich darauf beschränkt, die Wirkung der Wärme auf denselben zu untersuchen. Die Zersetzung ist aber auch in diesem Fall zu verwickelt, als dass man daraus sichere Folgerungen ziehen könnte. Ich beabsichtige, die Struc-

[1]) Diese Berichte 29, 1400.

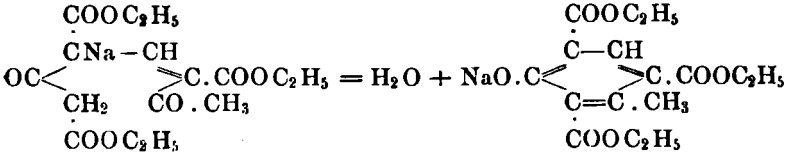
turfrage dieses Esters auf's Neue zu behandeln, sobald ich ausreichende Mengen desselben zu meiner Verfügung haben werde.

Sowohl der neutrale Ester, als die sauren, liefern, wenn vollständig verseift, die entsprechende Säure. Aus dem neutralen Ester wird leicht der Methyläthoxytrimesinsäureester erhalten und aus letzterem durch darauf folgende Verseifung die Methyläthoxytrimesinsäure. Letztere kommt in zwei verschiedenenen Formen vor.

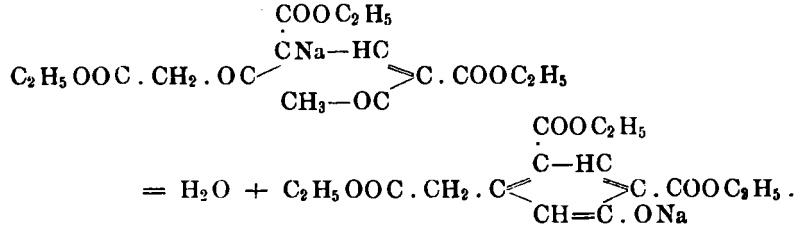
Durch Bromirung verwandelt sich die Methyloxytrimesinsäure in ein Gemisch von Tribrommetakresol und einer Dibrom-γ-kresotinsäure, welche man auch direct erhalten kann, indem man die γ-Kresotinsäure bromirt. Diese Säure kann nach den Substitutionsgesetzen im Benzolkern keine andere Structur haben als



Das Verhalten der Säure $C_{10}H_8O_7$ dem Brom gegenüber, sowie die grössere Beweglichkeit des Methylenwasserstoffs zwischen zwei negativen Gruppen im Vergleich mit derjenigen des Methylwasserstoffs, haben mich zur Meinung geführt, dass die Condensation des Acetondicarbonsäuremethenylacetessigesters nach der Gleichung:



stattfindet, und nicht nach der anderen, auch möglichen:

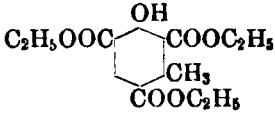


In der That wirken in einer Säure, die der Formel der Methyloxytrimesinsäure entspricht, die Orientirungskräfte der Hydroxyl- und der Methyl-Gruppe (Substituenten erster Classe) mit denjenigen der Carboxylgruppen (Substituenten zweiter Classe) zusammen, um zu verhindern, dass das einzige Kernwasserstoffatom durch Brom ersetzt wird, und letzteres verschafft sich Raum, indem es 2 oder 3 Carboxylgruppen austreibt. In einer Säure, welche derjenigen der zweiten

Gleichung entspricht, ist hingegen kein Grund vorhanden, weshalb das Brom die freie Stelle zwischen dem Hydroxyl und dem carboxylirten Alkyl (eine Orthostelle in Beziehung zu beiden Gruppen) nicht einnehmen sollte.

Einen directen und entscheidenden Beweis würde die Oxydation der Säure, die ich als Methyloxytrimesinsäure betrachte, liefern, da man dadurch im ersten Fall eine tetrabasische, im zweiten hingegen eine neue tribasische Säure erhalten müsste; aber leider war das einzige Ergebniss dieses Verfahrens die vollständige Zerstörung des Moleküls.

Experimenteller Theil.

Methyloxytrimesinsäureester,  .

Durch Lösen von 0.4 g (ein Atom) Natrium in absolutem Alkohol und Zumischen von 1.5 g (ein Molekül) von reinem Acetondicarbonsäureester, aus der Kupferverbindung, bereitet man sich eine Lösung von Natracetondicarbonsäureester und versetzt dieselbe allmählich unter Wasserkühlung mit 1.2 g (ein Molekül) Aethoxymethylenacetessigester, nachdem man denselben zuvor mit Alkohol verdünnt hat. Zwei Stunden wird die Mischung, welche, ohne etwas abzuscheiden, eine blassgelbe Farbe angenommen hat, stehen gelassen; man verdünnt nun mit Wasser und fügt verdünnte Salzsäure hinzu. Die Fällung, eine gelbe ölige Flüssigkeit, wird mit Wasser wiederholt gewaschen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung einer krystallinischen Substanz, deren Menge sehr langsam zunimmt und zwar, nach mehrtägigem Stehen, bis zur Bildung einer gelben krystallinischen Masse. Dieselbe wird unter Filterpapier scharf abgepresst und aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 4 g, d. h. 72 pCt. der Theorie. Nach der Analyse ist die neue Substanz nicht der Acetondicarbonsäuremethenylacetessigsäureester, sondern der Methyloxytrimesinsäureester, welcher unter Ringschliessung und Wasserabspaltung entsteht.

0.2515 g Sbst.: 0.5462 g CO_2, 0.1392 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_7$. Ber. C 59.26, H 6.17.

Gef. » 59.23, » 6.15.

Ob die ölige Substanz (das primär entstehende Reactionsproduct) schon der Methyloxytrimesinsäureester ist, welcher allmählich krystallisirt, oder die Methenylverbindung, die beim Stehen Wasser abspaltet, habe ich nicht untersucht. Ich bemerke jedoch, dass die

ölige Flüssigkeit erhärtet, nicht nur im Vacuum über Schwefelsäure, sondern auch unter Wasser.

Schneller und bequemer erhält man den Ester aus dem Natriumsalz, dessen Darstellungsweise unten angegeben wird.

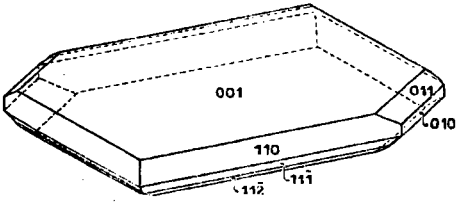
Der Methyloxytrimesinsäureester schmilzt bei 47°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol sehr löslich, in Ligroïn dagegen weniger; die alkoholische Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine rothviolette Färbung. Der Ester scheidet sich aus Petroleumäther durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels in grossen, rasch undurchsichtig werdenden und nicht gut ausgebildeten Krystallen ab; aus Alkohol, welcher mit Wasser versetzt wurde, so lange die entstehende Trübung noch wieder verschwand, liessen sich kleinere, aber durchsichtige und schönere Kryställchen erhalten, deren Messung Hr. Prof. La Valle übernahm. Die Resultate, welche er mir mittheilte und für welche ich ihm hier meinen besten Dank ausspreche, sind folgende:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.00329 : 1 : 0.71533.$ $\beta = 78^0\ 22'\ 13''.$

Beobachtete Formen und Combinationen:

$\{001\}$, $\{011\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}12\}$.



Winkel	Gemessen Grenzwerthe	Gemessen Mittelwerthe	Berechnet
001 : 110	81° 22' — 81° 59'	81° 44'	—
110 : 010	45° 22' — 45° 38'	45° 30'	—
001 : 011	34° 57' — 35° 19'	35° 1'	—
$\bar{1}10 : \bar{1}11$	49° 10' — 49° 12'	49° 11'	49° 9'
$\bar{1}11 : 001$	50° 48' — 51° 3'	50° 56'	49° 7'
011 : 110	—	58° 10'	58° 40'
$\bar{1}12 : 011$	—	23° 43'	23° 57'

Die Krystalle sind tafelförmig nach $\{001\}$.

Natriumverbindung, $C_{16}H_{19}O_7Na$. 1.5 g (ein Atom) Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und darauf zu der abgekühlten Lösung 13.1 g (ein Molekül) Acetondicarbonsäureester (mit Sodalösung

gereinigt[1])) und 12.6 g (ein Molekül) Aethoxymethylenacetessigester zugesetzt. Die Mischung färbt sich roth unter freiwilliger Erwärmung. Man lässt sie einige Stunden stehen, versetzt sie dann mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in Alkohol, wobei eine neue Erwärmung entsteht, begleitet von einer reichen Abscheidung verfilzter Nadeln, die rasch das ganze Gefäss erfüllen. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Aus den Mutterlaugen kann durch Concentriren eine kleine Menge derselben Substanz gewonnen werden. Die Darstellung gelingt auch ohne den zweiten Natriumäthylatzusatz, wenn nur die Mischung längere Zeit stehen bleibt; die Nadeln bilden sich gleichsam nach und nach, aber die Ausbeute ist eine geringere. Die erste Darstellungsweise liefert eine Ausbeute von ca. 75 pCt.

0.3443 g Sbst.: 0.0708 g Na_2SO_4.

0.2505 g Sbst.: 0.0512 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{19}O_7Na$. Ber. Na 6.65. Gef. Na 6.66, 6.62.

Die Natriumverbindung ist in kaltem Alkohol wenig löslich, viel leichter in warmem und scheidet sich durch Erkalten in langen, weissen, verfilzten Nadeln aus. In kaltem Wasser ist sie auch wenig löslich und in kochendem wird sie rasch zersetzt; aus derselben Lösung wird durch Säuren der Methyloxytrimesinsäureester rein gefällt.

Methyloxytrimesinsäurediäthylester, $C_6H\begin{cases}(COOC_2H_5)_2\\COOH\\OH\\CH_3\end{cases}$

Kocht man die Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters mit Wasser, so erfolgt klare Lösung, und die stark eingeengte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von weissen Nädelchen des methyloxytrimesindiäthylestersauren Natriums. Die freie Estersäure erhält man aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Fällen mit verdünnter Salzsäure: sie scheidet sich als eine ölige, sehr dicke Flüssigkeit ab, die langsam, aber vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute ist die theoretische und die Substanz, wenn im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schon analysenrein.

0.1691 g Sbst.: 0.3520 g CO_2, 0.0873 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.40.

Gef. » 56.77, » 5.73.

Der Methyloxytrimesinsäurediäthylester ist in Wasser nicht, in Ligroïn sehr wenig, in Benzol leichter, in Alkohol, Aether sehr leicht

[1]) Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 161. — Arbeitet man mit rohem Acetondicarbonsäureester, so gelingt die Darstellung ebenfalls, die Ausbeute aber sinkt entsprechend dem Mindergehalt des angewendeten Productes an reinem Ester.

löslich. Aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther krystallisirt er beim Erkalten in Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Die kleinste Menge fremder Substanzen drückt den Schmelzpunkt sehr stark herab. Die alkoholische Lösung wird von einer Spur Eisenchlorid rothviolet gefärbt. Aus heissem Toluol scheidet sich der Ester beim Erkalten in harten, weissen, undurchsichtigen Krystallen, aus demselben Lösungsmittel beim Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, durchsichtigen, glänzenden Kryställchen ab, deren Habitus je nach den Krystallisationsbedingungen verschieden ist, wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich.

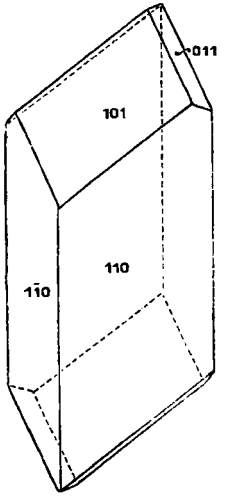


Fig. 1.

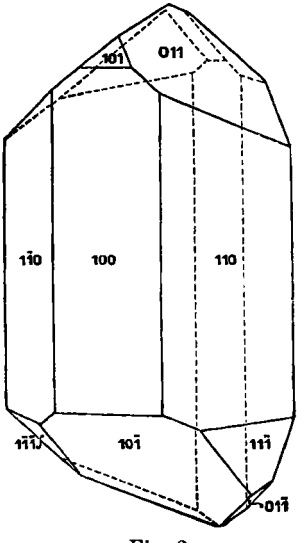


Fig. 2.

Hr. Prof. La Valle theilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1.40879 : 1 : 0.80810.$ $\beta = 85^0\ 6'\ 52''.$

Beobachtete Formen und Combinationen:

$\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}01\}$.

Winkel	Gemessen Grenzwerthe	Gemessen Mittelwerthe	Berechnet
100 : 110	54° 22′ — 54° 47′	54° 32′	—
011 : 110	56° 3′ — 57° 41′	56° 30′	—
011 : $\bar{1}$10	61° 26′ — 61° 49′	61° 49′	—
100 : 101	56° 29′ — 57° 41′	56° 35′	56° 32′
101 : 110	69° 19′ — 70° 32′	70° 12′	71° 20′
101 : 010	46° 33′ — 47° 59′	47° 2′	46° 51′
011 : 0$\bar{1}$1	—	78° 34′	77° 41′

Das Natriumsalz, $C_{14}H_{15}O_7Na + 3^1/_2H_2O$, scheidet sich aus den concentrirten wässrigen Lösungen beim Erkalten in weissen, in Wasser sehr löslichen Nädelchen ab. Die lufttrockne Substanz enthält $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, welche sie bei etwa 60° verliert.

0.2703 g Sbst.: 0.0449 g H_2O, 0.0499 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{15}O_7Na + 3^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 16.54, Na 6.04.
Gef. » 16.61, » 5.98.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Salz bei etwa 65° in seinem Krystallwasser, welches bei 100° rasch entweicht; das anhydrische Salz sintert gegen 130° und ist bei etwa 150° in eine klebrige Flüssigkeit verwandelt.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Natriumsalzes als weisser Niederschlag aus. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und aus kochendem krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, sehr feinen Nadeln. Die lufttrockne Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0.2642 g Sbst.: 0.0232 g H_2O (100°), 0.0759 g $BaSO_4$.

0.2587 g Sbst.: 0.3961 g CO_2, 0.1137 g H_2O.

$(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$. Ber. H_2O 9.01, Ba 17.15, C 42.05, H 4.76.
Gef. » 8.78, » 16.91, » 41.76, » 4.88.

Der Methyloxytrimesinsäurediäthylester zersetzt sich beim Erwärmen in complicirter Weise. 15 g der reinen Estersäure wurden in einen mit Vorlage verbundenen Kolben gebracht und unter 60 mm Druck zwei Stunden lang im Sandbade auf 220—230° (Thermometer in der Flüssigkeit) erhitzt, wobei sich in der Vorlage unter lebhafter Gasentwickelung wenige Tropfen einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit sammelten. Nachdem die Kohlensäureabspaltung beendet war, wurde die im Kolben gebliebene, braune, dicke Masse in Alkohol gelöst und vorsichtig mit einer wässrigen Natriumhydratlösung versetzt. Die abgeschiedene, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz wurde dann abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und mit Salzsäure versetzt. Die sich abscheidende, blassgelbe, ölige Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet, und, nachdem der Aether abdestillirt war, ruhig stehen gelassen. Sie erstarrte langsam zu einer krystallinischen Masse, die, mit Petroleumäther gewaschen, die Zusammensetzung, den Schmp. 47° und die sämmtlichen anderen Eigenschaften des Methyloxytrimesinsäuretriäthylesters zeigte.

0.1250 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0759 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_7$. Ber. C 59.26, H 6.17.
Gef. » 59.74, » 6.74.

Da die Estersäure rein war, erklärt sich die Bildung einer so beträchtlichen Menge (ca. 3 g) des neutralen Esters nur durch die Esterificirung eines Theiles der Säure auf Kosten des übrigen.

Die wässrigen alkoholischen Mutterlaugen der Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäureesters wurden mit Natronlauge gekocht und, nach Abdunsten des Alkohols, mit Salzsäure gefällt. Der weisse, sandige, feinkrystallinische Niederschlag ist in kaltem Wasser kaum, in siedendem sehr schwer löslich; von Alkohol, Aether, Aceton wird er leicht gelöst, von Essigsäure mässig, von Benzol, Ligroïn, Chloroform garnicht. Aus heissem wasserhaltigem Alkohol krystallisirt er in Nädelchen, aus Essigsäure in silberglänzenden Blättchen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolet gefärbt. Er schmilzt bei etwa 295—298° mit lebhafter Gasentwickelung. Die Substanz ergab nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, folgende Analysenzahlen, die zur Formel $C_9H_8O_5$ führen.

0.2317 g Sbst.: 0.4714 g CO_2, 0.0900 g H_2O.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.10, H 4.08.
Gef. » 55.49, » 4.31.

Die sämmtlichen Eigenschaften der Säure, der Schmelzpunkt ausgenommen, stimmen mit denen der Metaoxyuvitinsäure, welche in der chemischen Literatur als eine nicht schmelzbare Substanz beschrieben wird. Jedoch habe ich gefunden, dass auch eine aus Chloroform und Acetessigester dargestellte Probe von Metaoxyuvitinsäure unter Zersetzung bei etwa 295—300° schmilzt. An der Identität der beiden Substanzen ist folglich nicht zu zweifeln.

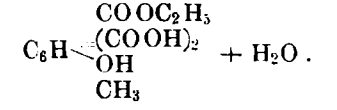
Die Esterificirung des Methyloxytrimesinsäurediäthylesters wurde in folgender Weise geleitet. 4.5 g der Estersäure wurden mit absolutem Alkohol, welcher 3 pCt. Salzsäure enthielt, 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Alkohol wurde zu drei Vierteln abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit doppeltkohlensaurem Natrium[1]) neutralisirt, und mit Aether ausgezogen. Nach Verdunstenlassen des Lösungsmittels hinterblieb der Triäthylester als ein öliger Rückstand, welcher vollständig krystallisirte; Ausbeute 0.7 g entsprechend 14 pCt. der angewandten Säure. Aus den alkalischen Mutterlaugen wurden durch Salzsäure 3.8 g der Estersäure zurückgewonnen.

Bezüglich der Schlüsse, welche aus der Zersetzung und Esterificirung des Methyloxytrimesinsäurediäthylesters für seine Constitutionsformel zu ziehen sind, vergleiche man die Einleitung.

---

[1]) Die Soda ist nicht anzuwenden, weil sie sich mit dem Triäthylester verbindet.

Methyloxytrimesinsäuremonoäthylester.



Derselbe entsteht beim Kochen des Natriummethyloxytrimesinsäureesters mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge von Natriumhydrat. Die stark eingeengte und erkaltete Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der neue Körper scheidet sich beim Erkalten in langen, flachen Nadeln aus; an der Luft getrocknet, gab er folgende Analysenzahlen:

0.2177 g Sbst.: 0.0136 g H_2O (100°), 0.4006 g CO_2, 0.0888 H_2O.

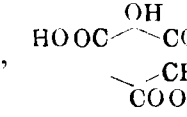
$C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29, C 50.35, H 4.20.

Gef. » 6.25, » 50.19, » 4.59.

Die entwässerte Substanz schmilzt bei 224° und zersetzt sich unter Kohlensäureabspaltung; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzol und Toluol kaum löslich. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rothviolet gefärbt.

Erhitzt man die Säure einige Zeit etwas über den Schmelzpunkt und kocht dann, bis die Gasentwickelung aufhört, so bleibt eine braune, nach Kresol riechende, unkrystallisirbare Flüssigkeit übrig. Durch Verseifen mit siedender Natronlauge erhält man eine amorphe, nicht lösliche Substanz, die nicht untersucht wurde, und eine alkalische Lösung, aus welcher Salzsäure einen Körper fällt, der als Metaoxyuvitinsäure erkannt wurde.

Methyloxytrimesinsäure,



Dieses letzte Product der vollständigen Verseifung des Methyloxytrimesinsäureesters erhält man beim Kochen von irgend welchem der schon beschriebenen Ester mit einem in Wasser gelösten Ueberschuss von Natronhydrat. Beim Versetzen der stark concentrirten Flüssigkeit mit einer ungenügenden Menge von Salzsäure, fällt ein saures Natriumsalz nieder; wendet man dagegen überschüssige Salzsäure an, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag der freien Säure, welcher dann mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält mit fast theoretischer Ausbeute weisse, kurze, harte Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.5343 g Sbst.: 0.0686 g H_2O (100°).

0.3369 g Sbst.: 0.5429 g CO_2, 0.1357 g H_2O.

$C_{10}H_8O_7 + 2H_2O$. Ber. H_2O 13.04, C 43.48, H 4.35.

Gef. » 12.84, » 43.95, » 4.47.

Die Säure ist leicht in Alkohol löslich, weniger in Wasser und Essigsäure, garnicht in Aether und Chloroform. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid versetzt die gewöhnliche rothviolette Färbung. Wenn rasch im Capillarrohre erhitzt, schmilzt die entwässerte Säure bei etwa 257°, indem sie sich unter Gasentwickelung zersetzt, erstarrt darauf plötzlich wieder und schmilzt auf's Neue gegen 280°. Diese Erscheinung rührt wahrscheinlich von der Bildung der Metaoxyuvitinsäure her: erhitzt man die Säure langsam, so färbt und zersetzt sie sich, ohne dass sie bei 257° schmilzt.

Erhitzt man die entwässerte Säure gelinde mit 4 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid, so tritt eine sehr heftige Reaction ein unter Chlorwasserstoffentwickelung und Flüssigwerden der ganzen Masse. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden lang gekocht hat, wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit Wasser vorsichtig versetzt. Die sich abscheidende, feste Substanz ist fast gänzlich in warmem Wasser löslich und ist nichts anders als die ursprüngliche Säure. Das Phosphorpentachlorid hat also nicht mit dem Phenolhydroxyl reagirt. Erhitzt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwickelung zu Ende ist, im Einschmelzrohr bei etwa 140° und fährt dann wie vorhin fort, so scheidet sich nicht mehr die Säure aus, sondern eine klebrige Flüssigkeit, welche zu einer harten, amorphen, bröckligen Masse erstarrt. Die Substanz, welche nach Gerbsäure riecht, ist wahrscheinlich eines der Condensationsproducte, welche beim Erwärmen der aromatischen Oxysäuren mit Phosphoroxychlorid entstehen. Das Ersetzen des Phenolhydroxyls durch Chlor, d. h. die Darstellung der Chlormethyltrimesinsäure, ist mir nicht gelungen.

Das saure Natriumsalz, $C_{10}H_7O_7Na + 3H_2O$, erhält man wie oben gezeigt, oder besser beim Mischen äquimolekularer Mengen von Säure und Natrium-Hydroxyd oder -Carbonat. Es ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers mit 3 Mol. Krystallwasser aus, welche es bei 100° verliert.

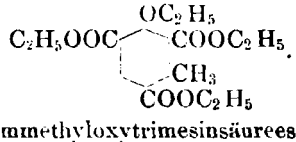
0.2785 g Sbst.: 0.0468 g H_2O (110°), 0.0609 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_7O_7Na + 3H_2O$. Ber. H_2O 17.09, Na 7.28.

Gef. » 16.80, » 7.08.

Das Dinatrium- und das Trinatrium-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Methyläthoxytrimesinsäureester,



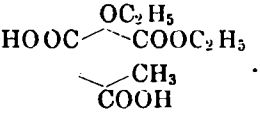
30 g des Natriummethyloxytrimesinsäureesters werden mit dem gleichen Gewicht Jodäthyl und mit Alkohol am Rückflusskühler

gekocht. Die angewendete Alkoholmenge ist ursprünglich ungenügend zur vollständigen Lösung der Natriumverbindung, aber allmählich wird letztere zersetzt und gelöst, und nach etwa zehn Stunden bleibt die Flüssigkeit auch beim Erkalten klar. Man verdunstet danach den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl, fügt Aether hinzu und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von etwa 1 g Natrium. Der abgeschiedene Niederschlag, aus der ursprünglichen Natriumverbindung bestehend (7 g), wird abfiltrirt und die alkoholisch-ätherische Mutterlauge mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die nicht völlig ätherificirten Verbindungen, welche noch saure Eigenschaften zeigen, zu entfernen. Das Schütteln mit Natronlauge muss man fortsetzen, bis der beim Verdunsten einer kleinen Probe des Aethers bleibende Rückstand, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, keine deutlich rothviolette Reaction mehr giebt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt dann nahezu reiner Methyläthoxytrimesinsäureester übrig, den man im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure trocknet. Ausbeute 18 g. Derselbe ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches, in eine Kältemischung von Eis und Salz gebracht, dickflüssig wird, ohne zu erstarren; der Siedepunkt eines Tropfens, nach dem Siwoloboff'schen[1]) Verfahren bestimmt, liegt bei etwa 365°, aber das Sieden findet unter Bräunung und theilweiser Zersetzung statt. Die Analyse ergab folgende Werthe.

0.2602 g Sbst.: 0.5850 g CO_2, 0.1615 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O_7$. Ber. C 61.36, H 6.82.
Gef. » 61.32, » 6.90.

Methyläthoxytrimesinsäuremonoäthylester,



Derselbe entsteht beim kurzen Kochen einer wässrig-alkoholischen Lösung des neutralen Esters am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge. Man säuert mit Salzsäure an und krystallisirt den in kaltem Wasser wenig löslichen Niederschlag aus kochendem Wasser. Die Estersäure scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, die bei 195° schmelzen. Derselbe Körper entsteht als Nebenproduct der Darstellung des neutralen Esters beim Ansäuern der alkalischen Waschwässer.

0.2800 g Sbst.: 0.5808 g CO_2, 0.1395 g H_2O.

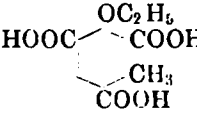
$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.41.
Gef. » 56.57, » 5.54.

[1]) Diese Berichte 19, 795.

0.2706 g Sbst. werden von 1.9 ccm Normalnatronlauge genau neutralisirt: Theorie 1.8 ccm.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid versetzt eine braune Fällung. Nach der Meyer'schen Esterificirungs- resp. Verseifungs-Regel ist die Structurformel der Estersäure wahrscheinlich die oben geschriebene; die Verseifungsfähigkeit einer Carboxäthylgruppe wird durch die beiden orthoständigen Substituenten vermindert.

Methyläthoxytrimesinsäure,



Man kocht lange, anfangs unter Rückfluss, nachher ohne Kühler den neutralen Ester oder die Estersäure, mit überschüssiger starker Natronlauge. Aus der concentrirten, mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich langsam ein weisser Niederschlag ab, der auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser vorsichtig gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Durch Ausäthern kann die im Waschwasser gelöst gebliebene Säure gewonnen werden. Fast theoretische Ausbeute.

Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man die Methyläthoxytrimesinsäure in zwei verschiedenen Formen. Aus nicht zu sehr concentrirten wässrigen Lösungen scheidet sie sich in Gestalt warzenförmig angeordneter Nädelchen mit einem Molekül Krystallwasser ab, welches sie bei 100° leicht verliert.

0.3013 g Sbst.: 0.0188 g H_2O (100°), 0.5557 g CO_2, 0.1173 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29, C 50.35, H 4.19.
Gef. » 6.24, » 50.30, » 4.33.

Aus stark concentrirten, wässrigen Lösungen scheidet sie sich langsam in Form von Warzen und Krusten ab, die aus anhydrischen harten Kryställchen bestehen. Die Substanz ergab, nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, folgende Zahlen:

0.2866 g Sbst.: 0.5637 g CO_2, 0.1185 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_7$. Ber. C 53.73, H 4.48.
Gef. » 53.64, » 4.59.

Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 238°, die anhydrische bei 242—243°.

Die Oxydationsversuche der Methyläthoxytrimesinsäure blieben erfolglos. Die Oxydation auf dem kochendem Wasserbade mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat, welches in sehr verdünnter alkalischer Lösung (1 Permanganat, 200 Wasser) langsam zugesetzt wurde, dauert einige Tage, auch mit wenigen Grammen der Säure. Aus der alkalischen concentrirten Flüssigkeit erhält man durch Ausäthern

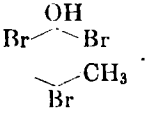
nur den Theil der ursprünglichen Säure, der nicht völlig zerstört wurde. Arbeitet man in saurer Lösung, so wird die Säure nur viel rascher zerstört; von einer tetrabasischen oder einer neuen tribasischen Säure habe ich keine Spur erhalten.

Bromirung der Methyloxytrimesinsäure.

Die Bromirung der Methyloxytrimesinsäure verläuft verschiedenartig, je nachdem in Wasser oder in Essigsäurelösung gearbeitet wird. Aus einer wässrigen kalten Lösung des Esters fällt Bromwasser eine weisse Substanz. Man beseitigt mit einigen Tropfen von einer Lösung schwefliger Säure das überschüssige Brom, filtrirt und kocht mit Benzol den scharf getrockneten Niederschlag. Man erhält einen leicht löslichen Theil, der in Benzol gelöst bleibt, und einen sehr schwer löslichen, welcher in kleinen Nädelchen krystallisirt.

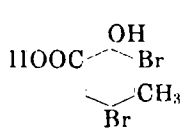
Die Bromirung in Essigsäurelösung führt fast ausschliesslich zu dem zweiten Körper. Langsam entsteht in der Kälte ein krystallinischer Niederschlag, während die Mutterlauge, durch schweflige Säure entfärbt und mit Wasser versetzt, eine neue Menge derselben Substanz liefert. Der Körper ist in Benzol schlecht löslich und identisch mit jenem, durch Bromiren in wässriger Lösung erhaltenen.

Die leicht in Benzol lösliche Verbindung bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine gelbe Flüssigkeit zurück, die rasch zu einer faserigen Masse erstarrt. Durch Krystallisiren aus Alkohol entstehen weisse, kurze Nädelchen vom Schmp. 82°, deren Analyse zu der Formel $C_7H_5OBr_3$ führte und die mit dem Tribrommetakresol von Claus[1]) identificirt wurden.



0.2747 g Sbst.: 24 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_7H_5OBr_3$. Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.89.

Dibrom-γ-kresotinsäure, 

Die schwer in Benzol lösliche Substanz krystallisirt aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in weissen, bei 233—234° schmelzenden Nädelchen; sie entsteht, wie aus dem Bromgehalt derselben zu schliessen

[1]) Journ. für prakt. Chem. 39, 59.

ist, aus der Methyloxytrimesinsäure durch Ersatz von zwei Carboxylgruppen durch ebenso viele Bromatome.

0.2532 g Sbst.: 16.25 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

0.2091 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_3Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.34, 51.65.

Dieselbe bromirte Säure erhält man durch Bromiren der γ-Kresotinsäure in Essigsäurelösung. Schon während des Bromzusatzes schlägt sich eine krystallinische Substanz nieder, deren Identität mit der aus Methyloxytrimesinsäure gewonnenen sich aus dem Schmp. 233—234°, der Analyse und sämmtlichen anderen Eigenschaften ergiebt:

0.1338 g Sbst.: 8.6 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_6O_3Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.57.

Da nach den Substitutionsregeln im aromatischen Kern ein Dibromsubstitutionsproduct der γ-Kresotinsäure (OH : CH_3 : COOH = 1 : 3 : 6) die obige Structurformel erhalten muss, so sind hierdurch die Plätze derjenigen Carboxylgruppen festgestellt, welche beim Bromiren der Methyloxytrimesinsäure durch Brom ersetzt werden.

Messina, Juli 1899, Universitätslaboratorium.

---

427. G. Errera: Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen.

II. Einwirkung von Aethoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester.

(Eingeg. am 2. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Einwirkung von Aethoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester findet in ähnlicher Weise wie diejenige des Aethoxymethylenacetessigesters statt. Es ist mir ebenso wenig wie dort gelungen, das primär entstehende Reactionsproduct, das heisst den Acetondicarbonsäuremethenylmalonsäureester, zu isoliren, wohl aber den unter Alkoholabspaltung und Ringschliessung sich bildenden Resorcintricarbonsäureester (Dioxytrimesinsäureester).