

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

0.2532 g Sbst.: 16.25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

0.2091 g Sbst.: 13.5 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₆O₃Br₂. 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 sämtlichen anderen Eigenschaften ergibt:

0.1338 g Sbst.: 8.6 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₆O₃Br₂. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.57.

Da nach den Substitutionsregeln im aromatischen Kern ein Dibromsubstitutionsproduct der γ -Kresotinsäure (OH : CH₃ : 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).

ester (aus der Kupferverbindung), sodann mit 20.7 g (ein Molekül) Aethoxymethylenmalonsäureester versetzt, wobei unter freiwilliger Erwärmung und dunkelrother Färbung eine merkliche Trübung stattfindet. Nach einer halben Stunde wird eine gleiche Menge Natriumäthylatlösung zugesetzt; die Flüssigkeit erwärmt sich zum zweiten Male und gerinnt zu einer gallertartigen Masse. Nach einigen Stunden wird das Ganze mit Wasser in Lösung gebracht, mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene teigige Masse mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt so etwa 10 g einer in weissen Nadeln krystallisirenden Substanz, deren Analyse folgende Werthe ergab:

0.2577 g Stbst.: 0.5256 g CO₂, 0.1319 g H₂O.

0.2961 g Stbst.: 0.6012 g CO₂, 0.1473 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₈. Ber. C 55.22, H 5.52.

Gef. » 55.63, 55.38, » 5.69, 5.53.

Der Resorcintricarbonsäureester ist in Benzol und Toluol sehr leicht, in kochendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet er sich in glänzenden Nadeln ab, die bei 104—105° schmelzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung.

Resorcintricarbonsäurediäthylester, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ COOH \end{matrix}$

Diese Estersäure erhält man aus dem Resorcintricarbonsäureester durch Kochen mit der äquimolekularen Menge Natronlauge. Nach dem Erkalten wird der nicht in Reaction getretene Ester abfiltrirt und die passend concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. Weisse, wasserhaltige, feine Nadelchen, in Alkohol sehr löslich, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 150—151° schmelzen.

0.2063 g Stbst.: 0.0117 g H₂O (100°).

0.2354 g Stbst.: 0.4258 g CO₂, 0.1122 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₈ + H₂O. Ber. H₂O 5.69, C 49.37, H 5.06.

Gef. » 5.67, » 49.33, » 5.29.

Natriumsalz, C₁₃H₁₃O₈Na. Concentrirt man sehr stark die ölige filtrirte Verseifungslösung, so bilden sich beim Erkalten lange, faserige Nadeln, die, nach dem Absaugen und Waschen auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser, schon analysenrein sind. Die lufttrockne Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.1609 g Stbst.: 0.0357 g Na₂SO₄.

C₁₃H₁₃O₈Na. Ber. Na 7.19. Gef. Na 7.19.

Resorcintricarbonsäurediäthylesteramid, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (COOC_2H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO.NH_2 \end{matrix}$.

Das Amid der oben beschriebenen Estersäure stellt man leicht durch Lösen der Säure in überschüssigem, kaltem, wässrigem Ammoniak dar. Kurz darauf beginnt die Abscheidung einer weissen, krystallinischen Substanz, bis zur Bildung eines dicken Breies. Nach eintägigem Stehen fügt man, ohne den Niederschlag von der Mutterlauge zu trennen, Salzsäure hinzu, wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist. Zur Trockne gebracht, liefert die alkoholische Mutterlauge einen Rückstand, welcher aus einem Gemisch des Amids mit dem nicht in Reaction getretenen Ester besteht. Durch Versetzen mit sehr verdünnter Ammoniaklösung lassen sich die beiden Substanzen trennen: das Ammoniak nimmt nur das Amid auf, welches man aus der Lösung durch Ansäuern fällt. Die Analyse ergab:

0.2344 g Sbst.: 0.4538 g CO_2 , 0.1123 g H_2O .

0.2848 g Sbst.: 11.8 ccm N (26°, 761.6 mm corr.).

$C_{13}H_{15}NO_7$. Ber. C 52.53, H 5.06, N 4.71.

Gef. » 52.80, » 5.32, » 4.65.

Das Amid ist auch in siedendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die bei 218—219° schmelzen.

Resorcintricarbonsäuremonoamid, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (COOH)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO.NH_2 \end{matrix}$.

Kocht man das Amid der Estersäure mit Natronlauge, so erfolgt die Verseifung der Carboxyäthylgruppen, während die Amidgruppe unverändert bleibt. Will man den Niederschlag in leicht zu reinigender Form erhalten, so ist es unbedingt nothwendig, die noch siedende Flüssigkeit mit Salzsäure zu versetzen; wartet man hingegen, bis die Flüssigkeit kalt geworden ist, so scheidet sich das Product in Gestalt äusserst feiner Flocken aus, welche die Poren des Filters verstopfen und nach dem Trocknen am Papier fest kleben. Da das Amid in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Essigsäure, fast unlöslich ist, habe ich es für genügend gehalten, dasselbe sorgfältig mit Wasser zu waschen und darauf zu analysiren. Die gewonnenen Zahlen, wenn auch nicht vollkommen mit den theoretischen übereinstimmend, lassen keinen Zweifel über die der Substanz zu ertheilende Formel.

0.1462 g Sbst.: 0.2430 g CO_2 , 0.0432 g H_2O .

$C_9H_7NO_7$. Ber. C 44.81, H 2.90.

Gef. » 45.33, » 3.28.

Das Säureamid schmilzt bei etwa 245° unter Zersetzung. Seine Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Das Baryumsalz, $C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$, wird aus einer Lösung des Säureamids in ammoniakhaltigem Wasser, welche durch Sieden von dem überschüssigen Ammoniak befreit ist, durch Baryumchlorid gefällt. Der sandige krystallinische Niederschlag scheidet sich, obgleich in Wasser wenig löslich, aus viel kochendem Wasser beim Erkalten in Gestalt kleiner, farbloser Nadelchen ab. Die lufttrockne Substanz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche sie beim Erhitzen verliert.

0.2702 g Sbst.: 0.0339 g H_2O (140°), 0.1434 g $BaSO_4$.

0.1518 g Sbst.: 0.0193 g H_2O (140°), 0.0816 g $BaSO_4$.

0.3010 g Sbst.: 9 ccm N (28°, 761.6 mm corr.).

$C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$. Ber. H_2O 12.56, Ba 31.86, N 3.26.
Gef. » 11.55, 12.71, » 31.22, 31.68, » 3.32.

α -Resodicarbonsäure, $C_6H_2\begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ (COOH)_2 \end{smallmatrix}$.

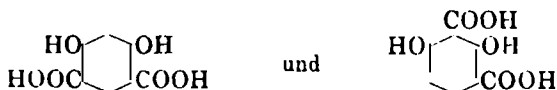
Man kocht den Resorcintricarbonsäureester mit überschüssiger Natronlauge und fügt dann viel Salzsäure der kochenden Flüssigkeit hinzu, wobei eine reiche Abscheidung von silberglänzenden Blättchen eintritt, welche sich auf den Boden des Gefäßes rasch absetzen. Auf dem Filter gesammelt und mit Wasser sorgfältig gewaschen, ist die Substanz schon analysenrein und besitzt die Zusammensetzung einer Resorcin dicarbonsäure.

0.2410 g Sbst.: 0.4280 g CO_2 , 0.0728 g H_2O .

$C_6H_6O_6$. Ber. C 48.48, H 3.03.
Gef. » 48.43, » 3.36.

Sie schmilzt bei 304—305°, ist kaum in kaltem und sehr schwer auch in kochendem Wasser löslich, aus welchem sie in silbernen Blättchen krystallisiert; leichter wird sie von Alkohol aufgenommen. Statt der dem Ester entsprechenden Säure erhält man demnach eine andere, welche sich durch einen Mindergehalt eines Kohlendioxyd-Moleküls von derselben unterscheidet. Arbeitet man anders, als oben angegeben, d. h. fügt man der bei der Verseifung resultirenden Flüssigkeit kalte Salzsäure hinzu, so erhält man eine andere, in seidenartigen Nadeln krystallisirende Substanz, welche ohne Zweifel ein saures Natriumsalz ist. Dieses Salz ist wenig beständig und zersetzt sich allmählich beim Krystallisiren aus Wasser in das neutrale, leicht lösliche Salz und in die freie Säure, die sich in Gestalt eines kaum löslichen, krystallinischen Pulvers absetzt. Die Analyse von augenscheinlich homogenen Krystallen ergab thatsächlich eine viel geringere Natriummenge, als die theoretisch berechnete.

Was die Constitution der Säure betrifft, so ist die Wahl nur zwischen den beiden Formeln



möglich. Es sind auch zwei diesen Formeln entsprechende Säuren bekannt: die eine, von Tiemann und Lewy¹⁾ aus dem betreffenden Aldehyd durch Kalischmelze gewonnen und Resorcindicarbonsäure genannt, eine in Wasser leicht lösliche, in Nadeln krystallisierende und bei 194° schmelzende Substanz; die andere, die α-Resodicarbonsäure von Senhofer und Brunner²⁾, durch Erwärmen des Resorcins mit Ammoniumcarbonat im Einschmelzrohr erhalten und als selbst in kochendem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether lösliche, bei 276° schmelzende, mikroskopische Tafeln (aus Wasser) beschrieben.

Wenn man annimmt, dass bei der Tiemann-Lewy'schen Reaction keine Umlagerung stattgefunden hat, so muss die von mir erhaltene Säure mit der einen oder der anderen identisch sein. Der Vergleich der Eigenschaften schliesst die Tiemann'sche Säure sogleich aus, während sich daraus die Identität mit der von Senhofer und Brunner dargestellten als sehr wahrscheinlich erweist, ungeachtet der beträchtlichen Schmelzpunktsverschiedenheit. Um jedes Bedenken auszuschliessen, habe ich letztere Verbindung wieder nach der nur insofern modificirten Senhofer'schen Methode dargestellt, dass, anstatt die Reaction auf einmal vor sich gehen zu lassen, ich die β-Resorcylsäure nach Bistrzycky und Kostanecki zuerst darstellte und diese sodann mit Wasser und Natriumbicarbonat einige Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160° erhitze. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, zeigte die so erhaltene Säure den von mir angegebenen, nicht den Senhofer und Brunner'schen, tieferen Schmelzpunkt.

Um die Identität der beiden Säuren besser festzustellen und in der Hoffnung, deren Structurformel bestimmen zu können, habe ich beide nach Fischer's Methode und mit gleichem Ergebniss esterificirt. Nach fünfständigem Sieden mit der zwanzigfachen Menge (d. h. der zur vollständigen Lösung in der Wärme nöthigen) dreiprocentiger alkoholischer Salzsäurelösung, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und der feste Rückstand mit verdünnter wässriger Sodaauslösung verrieben, wobei fast vollständige Auflösung eintrat.

¹⁾ Diese Berichte 10, 22, 12.

²⁾ loc. cit.

α -Resodicarbonsäuremonoäthylester, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$

Der im Natriumcarbonat gelöste Theil, ein Gemenge der nicht esterificirten Säure mit dem Monoäthylester, wird mit Salzsäure wieder gefällt und wiederholt aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt bei $202 - 203^\circ$ scharf einstellt. Enthält der Ester freie Säure, so schmilzt er bei etwa 212° , lässt aber einen Rückstand übrig, der bei viel höherer Temperatur flüssig wird. Der Monoäthylester krystallisirt in glänzenden, flachen Nadeln.

0.2060 g Subst.: 0.3985 g CO_2 , 0.0887 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_6$ Ber. C 53.10, H 4.42.

Gef. » 52.76, » 4.78.

α -Resodicarbonsäurediäthylester, $C_8H_2 \begin{matrix} (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$

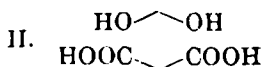
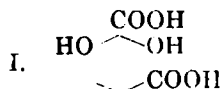
Der kleine, in Soda unlösliche Theil wird von kaltem Weingeist schwer gelöst und krystallisirt aus heissem in langen flachen Nadeln, die bei 137° schmelzen. Die Substanz erwies sich durch die Analyse als der neutrale Ester der α -Resodicarbonsäure:

0.0886 g Subst.: 0.1843 g CO_2 , 0.0478 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_6$ Ber. C 56.69, H 5.51.

Gef. » 56.73, » 5.99.

Ebenso wie bei dem in der vorigen Mittheilung studirten Fall, giebt diese Esterificirung kein entscheidendes Ergebniss; wenn einerseits durch die kleine gebildete Diäthylestermenge die Formel I für die α -Resodicarbonsäure wahrscheinlicher wird, beweisen neue Versuche ¹⁾ an-



dererseits, dass Carboxyl mit zwei Gruppen in *o*-Stellung leichter abgespalten wird, und folglich steht die Bildung aus der Tricarbonsäure in besserem Einklang mit der Formel II. Ich lasse indessen die Constitutionsfrage dahingestellt, beabsichtige aber, auch die Tiemann'sche Säure vom Gesichtspunkte der Esterificirung zu untersuchen und das cyclische Condensationsproduct des Malonsäuremethenylacetessigesters, welche die symmetrische Formel I des Resodicarbonsäureesters besitzen muss, darzustellen.

Messina, Universitätslaboratorium, Juli 1899.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1549.