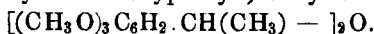


siumverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, durch Ausäthern den *symm.* Di-(methyl-trimethoxyphenyl-)methyläther:



Derselbe krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 111.5°.

0.1652 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₇. Ber. C 65.02, H 7.38.

Gef. » 64.87, » 7.32.

Wir erhielten diese Verbindung in wechselnden Mengen, jedoch immer in schlechter Ausbeute (0.2 g aus 4 g Aldehyd), einige Mal auch fast garnichts. Ihre Bildung ist von der genauen Einhaltung gewisser Bedingungen der Ausführung des Versuches abhängig.

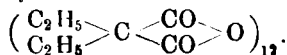
Kolozsvár, den 10. März 1906.

177. Alfred Einhorn und Heinrich von Diesbach: Ueber Anhydride der Diäthyl-malonsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laborat. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. März 1906.)

Bringt man Diäthylmalonylchlorid mit einer verdünnten wässrigen Pyridinlösung zusammen, so erhält man in reichlicher Menge eine neue Verbindung, welche zwar in Benzol leicht, in Aether, Essigester und Aceton schwerer löslich ist, die sich aber, allen Bemühungen zum Trotz, nicht umlösen lässt. Dieselbe wurde daher nur durch Behandeln mit Soda, Salzsäure und Wasser gereinigt und dabei als ein schwach-gelblich gefärbtes, amorphes Pulver erhalten, welches bei 80—85° schmilzt und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt. Die Verbindung erwies sich beim näheren Studium als ein hochmolekulares Anhydrid der Diäthyl-malonsäure von der Formel:



0.2256 g Sbst.: 0.4864 g CO₂, 0.1464 g H₂O.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59.15, H 7.03.

Gef. » 58.80, » 7.22.

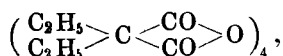
Molekulargewichtsbestimmung: 0.503 g Sbst.: 23.3 g Aethylenbromid, 0.144° Erniedrigung.

(C₇H₁₀O₃)₁₂. Ber. M 1704. Gef. M 1769.

¹⁾ Vergl. die Patentanmeldung von Kalle & Co. in Biebrich am Rhein No. 127889.

Das amorphe Anhydrid geht mit verdünnter Kalilauge in der Kälte in Diäthylmalonsäure über, mit Ammoniak liefert es neben Diäthylmalonsäure Diäthylmalonamid und Diäthyl-malonamidsäure, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO.NH}_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, welche weisse, glänzende, viereckige Tafeln bildet, die bei 146° schmelzen und dabei unter Verlust von Kohlensäure in Diäthylessigsäureamid übergehen. Mit Diäthylamin entstehen bei niedriger Temperatur Diäthylmalonsäure, Diäthyl-malondiäthylamidsäure, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO.N(C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ (lange Prismen vom Schmp. $88-90^\circ$), und Diäthyl-essigsäurediäthylamid¹⁾, ein schwach nach Menthol riechendes, farbloses Oel, welches unter 12 mm Druck bei 108° siedet. Letzteres entsteht als Hauptproduct, wenn man bei dem Process die Reactionswärme sich frei entwickeln lässt.

Kocht man das amorphe Anhydrid in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. in Benzol, so zersetzt es sich unter Entbindung von Kohlensäure in Diäthylessigsäureanhydrid (Sdp. $226-229^\circ$) und das aus Essigester in schönen, rhombischen Tafeln krystallisirende, tetramolekulare Anhydrid der Diäthyl-malonsäure,



welches bei 220° unter Zersetzung schmilzt.

0.1972 g Sbst.: 0.4269 g CO_2 , 0.126 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 59.15, H 7.03.

Gef. » 59.04, » 7.10.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.5431 g Sbst.: 20.9 g Benzol, 0.228° Erniedrigung.

$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3)_4$. Ber. M 568. Gef. M 569.3.

Bei der Einwirkung von Alkalien, Ammoniak und Diäthylamin verhält sich das tetramolekulare wie das amorphe Diäthylmalonsäureanhydrid.

Wir behalten uns vor, das Malonylchlorid und seine Substitutionsproducte auf die Fähigkeit, Anhydride zu bilden, zu prüfen.