Nachdem es sich herausgestellt hat, dass sich der β -Bromlävulinsäureester dem Natriummalonsäureester gegenüber als ein α -Substitutionsprodukt verhält, dürfte man voraussetzen, der Natriumacetessigester würde auf ähnliche Art mit dem β -Bromlävulinsäureester in Reaction treten.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, habe ich es für zweckmässig erachtet, die Versuche von Knorr¹⁾ zu wiederholen, ferner die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetacrylsäureester zu studiren. In der That erhielt ich einen schön krystallisirenden Ester von der Zusammensetzung: $C_{13}H_{20}O_6$, welcher beim Kochen mit Salzsäure in die entsprechende Säure übergeführt werden konnte.

Ueber α - und β -Benzoyltricarballylsäureester;

von

W. O. Emery.

α -Benzoyltricarballylsäureester.

Zu einer Auflösung von 2,4 Grm. Natrium in 30 Grm. absolutem Alkohol wurden 20 Grm. Benzoylessigester und darauf 22 Grm. Chlorbernsteinsäureester gesetzt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Abscheidung von Chlornatrium beendet. Der benzoylirte Tricarballylsäureester wurde in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt, worauf derselbe dann der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen wurde. Unter etwa 16 Mm. Druck destillirte ein dickflüssiges, grünlich fluorescirendes Oel bei 250°. Die Elementaranalyse führte zu der Formel: $C_{19}H_{24}O_7$.

0,1580 Grm. Substanz gaben 0,3615 Grm. CO_2 u. 0,0951 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_7$:

Gefunden:

C	62,65	62,40 %
H	6,59	6,68 „
O	30,77	— „

¹⁾ Knorr, Ber. 19, 47.

Der neue Ester ist gemäss folgender Gleichung entstanden:

Das spec. Gew. beträgt: $d_{\frac{20}{4}} = 1,14557$.

Der α -Benzoyltricarbaldehydsäureester geht beim Kochen mit starker Salzsäure in die Phenacylbernsteinsäure vom Schmelzp. 156° — 157° über. Letztere erhält man auch einerseits aus dem Einwirkungsprodukt von Phenacylbromid und Natriumäthyltricarbonsäureester beim Kochen mit Salzsäure, andererseits aus dem Produkt der Einwirkung von β -Brom- β -Benzoylpropionsäureester auf Natriummalonsäureester, ebenfalls durch Kochen mit Salzsäure. Sitzt das Bromatom des β -Benzoylpropionsäureesters am β -Kohlenstoffatom, was hier vorausgesetzt wird, so verläuft letztere Reaction ganz analog der Einwirkung von β -Bromävalinsäureester auf Natriummalonsäureester. Eine Beschreibung dieses Esters soll in nächster Zeit erscheinen.

Die Phenacylbernsteinsäure liefert beim Erhitzen auf 240° im Vacuum ein Anhydrid: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$, vom Schmelzp. 147° — 148° .

β -Benzoyltricarbaldehydsäureester.

Zu einer Auflösung von 2,5 Grm. Natrium in 30 Grm. absolutem Alkohol fügte man 30 Grm. Benzoylbernsteinsäureester und darauf 18 Grm. Bromessigester. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad fand eine reichliche Abscheidung von Bromnatrium statt. Nach halbstündigem Kochen wurde der gebildete Ester abgeschieden und der Rectification im Vacuum unterworfen. Eine Fraction erhielt man, welche unter 14 Mm. Druck bei 225° (Temp. des Bades 250°) siedete. Die Analyse dieses hellgelben Oeles führte zu der Formel: $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$.

0,1588 Grm. Substanz gaben 0,3536 Grm. CO_2 u. 0,0901 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$:		Gefunden:
C	62,65	62,66 %
H	6,59	6,51 "
O	30,77	— "

Der neue Ester entsteht nach folgendem Schema:

Das spec. Gew. beträgt: $d_4^{20} = 1,14783$.

Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure lässt sich der β -Benzoyltricarballylsäureester in die β -Benzoylglutarsäure überführen. Die ausgeprägte Neigung zur Anhydridbildung, welche bei der β -Acetglutarsäure beobachtet worden ist, habe ich bei dem β -Benzoylderivat noch nicht gefunden.

Die Frage nach der Anhydridbildung bei Ketodicarbonsäuren verdient ein eingehendes Studium; ich habe es unternommen, oben erwähnte Säuren, sowie mehrere Homologen derselben in grösseren Mengen darzustellen, um ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung genau zu prüfen.

Crawfordsville, Ind., U.S.A., Wabash College,

11. Februar 1896.

Ueber die Reactionen des Bilirubins mit Jod und Chloroform;

von

J. L. W. Thudichum.

Versuche. Ein halbes Gramm Bilirubin von der durch die Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{56}\text{NO}_2$ ausgedrückten Zusammensetzung, in etwas mehr als einem Liter Chloroform gelöst, und mit einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol versetzt, nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Selbst nach 24stündigem Einwirken eines Ueberschusses von Jod ist die Lösung dunkelroth. Schüttelt man sie mit Wasser und filtrirt das letztere durch ein benetztes Filter, so erhält man eine rein weisse Lösung, die mit Stärke keine Färbung giebt. Aber beim Zusatz von Salpetersäure wird Jod frei, und eine tief blaue Färbung beweist, dass Jodwasserstoffsäure in Lösung war. Da vorher kein Wasser