

gelöst, krystallisiert es über Schwefelsäure langsam in blumenkohlartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, ist vollständig stickstofffrei und könnte der Analyse nach vielleicht Silberacetat sein, wenn nicht, abgesehen von den anderen Eigenschaften, die Abwesenheit selbst von Spuren von Essigsäure (wie auch von Kohlensäure und Oxalsäure) hätte constatirt werden können. Am wahrscheinlichsten ist die Formel $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$, auf welche die verschiedenen, jedesmal mit frisch dargestelltem Material ausgeführten Analysen in Hinsicht auf die Zersetzung des Salzes genügend stimmen:

Ber. für $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$	Gefunden	
	I.	II.
C 14.0	14.5	14.7 pCt.
H 0.8	1.4	1.5 →
Ag 62.9	62.4	62.8 →

Selbstverständlich muss die Entscheidung über die Formel und Constitution durch nähere Untersuchung der zugehörigen Säure, welche bisher nur in wenig einladender Form erhalten wurde, getroffen werden.

Wir haben bereits begonnen, die Einwirkung des Natrium auch auf höher molecularre Fettsäureäther zu studiren, besonders die enorm heftige Reaction bei Anwendung von Isobuttersäureäther, werden uns aber mit Rücksicht auf die inzwischen publicirten, viel umfassenderen Arbeiten des Hrn. W. Wislicenus auf dieses kleine Gebiet beschränken.

Zürich, im April 1887.

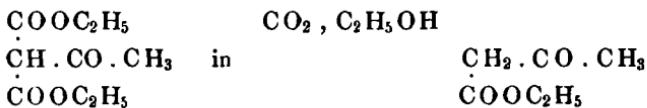
278. E. Lang: Ueber Spaltungen des Acetmalonsäureäthers und seiner Homologen.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Verschiedene Versuche zu neuen Synthesen des Acetessigäthers, welche zugleich die Gewinnung der noch nicht bekannten echten Homologen $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ gestatten sollten, haben bisher zu so wenig günstigen Resultaten geführt, dass eingehendere Mittheilungen über die versuchte Zusammenfügung derartiger Moleküle aus zwei verschiedenen Componenten vorläufig unterbleiben sollen; indessen mögen einige Beobachtungen, welche umgekehrt bei Versuchen gemacht wurden, durch Spaltungen zu Körpern der Acetessigäthergruppe zu gelangen, aus Anlass einer jüngst erschienenen Notiz des Hrn. Bergreen¹⁾ schon jetzt zur Kenntniß gebracht werden.

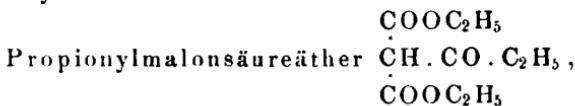
¹⁾ Diese Berichte XX, 531.

Zuerst sollte der Acetmalonsäureäther durch Abspaltung eines Carbäthoxyls in Acetessigäther verwandelt werden:



worauf dann andere, durch Säureradicale substituirte Malonsäureäther analog in Propionyl-Butyryl-Essigäther u. s. w. überzuführen gewesen wären.

Um sicher zu sein, dass der zu diesen Versuchen dienende Acetmalonsäureäther keine Spur von Acetessigäther von vornherein enthalten konnte, wurde derselbe nicht nach Conrad aus Natriumacetessigäther und Chlorameisenäther, sondern nach dem hierbei noch nicht angewandten Verfahren aus Natriummalonsäureäther und Acetylchlorid dargestellt. Man lässt zu dem durch Einwirkung granulirten Natriums auf Malonsäureäther in absolut ätherischer Verdünnung erhaltenen Natriumderivat vorsichtig die berechnete Menge Acetylchlorid zufliessen, erwärmt alsdann noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, und erhält so, des weiteren nach üblichen Methoden verfahrend, etwa 55 pCt. vom Gewichte des angewandten Malonsäureäthers an reinem Acetmalonsäureäther. Ganz analog wurden ebenso einige noch nicht bekannte höhere Homologe gewonnen. So durch Anwendung von Propionylchlorid:



eine farblose, bei 239—242° (uncorr.) siedende Flüssigkeit.

Analyse:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₅	Gefunden
C	55.5	54.9 pCt.
H	7.4	7.6 »

Ebenso durch normales Butyrylechlorid:



bei 247—252° (uncorr.) nicht ganz unzersetzt siedend.

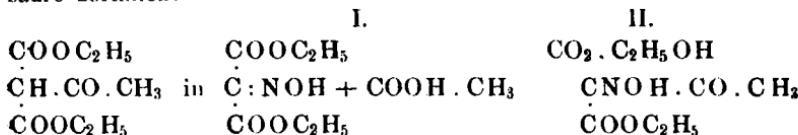
	Ber. für C ₁₁ H ₁₈ O ₅	Gefunden
C	57.4	58.3 pCt.
H	7.8	8.1 »

Keiner dieser Körper konnte aber im Sinne obiger, für das erste Glied angegebenen Gleichung in einen säuresubstituirten Essigäther übergeführt werden. Sowohl durch Säure, als auch durch Alkali in

berechneter Menge zerfällt auch bei verschiedenster Modification der Einwirkungsbedingungen ein Theil der Moleküle stets vollständig, während die andere Partie intact bleibt.

Wenn es nun aber auch nicht möglich war, auf diese Weise direct zu Acetessigäther und seinen echten Homologen zu gelangen, so konnten doch wenigstens Derivate derselben erhalten werden, und zwar indirect durch Spaltung des Acetmalonsäureäthers und seiner Homologen durch salpetrige Säure.

Acetessigäther liefert durch Stickstofftrioxyd bekanntlich Isouitroso-acetessigäther; die Monalkylacetessigäther dagegen, welche von den beiden durch Oximid zu ersetzenden Wasserstoffatomen der Methylengruppe nur noch eines besitzen, spalten nach V. Meyer hierbei entweder das Acetyl oder das Carboxyl ab und geben so entweder α -Isonitrosofettsäuren, oder Isonitrosoacetone. In genau derselben Weise könnte Acetylmalonsäureäther entweder in Isonitrosomalonsäureäther und Essigsäure, oder in Isonitrosoacetessigäther und Kohlensäure zerfallen:



Es findet nun in der That der unter II. skizzirte Zerfall statt, wenn man unter ähnlichen Bedingungen arbeitet, unter welchen Isonitrosoacetessigäther aus Acetessigäther entsteht¹⁾. Zu 1 Molekül Acetmalonsäureäther wird 1 Atom Natrium als Natron und hierauf etwas Alkohol bis zur vollständigen Lösung des Esters hinzugefügt; dann mit 1 Molekül Kaliumnitrit versetzt, angesäuert, etwas stehen gelassen, alkalisch gemacht, der unveränderte Acetmalonsäureäther mit Aether ausgeschüttelt, angesäuert und schliesslich wieder mit Aether extrahirt. Hierbei gewinnt man ein in Alkalien mit gelbrother Farbe lösliches Oel, welches getrocknet über Schwefelsäure einige Krystalle — Isonitrosoaceton — abschied, der Hauptmasse nach aber nicht erstarrte. Dasselbe besteht im wesentlichen aus Isonitroso-acetessigäther $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$		Gefunden	
C	45.9	45.0	— pCt.
H	5.7	5.3	— »
N	8.8	—	9.6 »

Denn wenn die gefundenen Zahlen auch nicht auf vollständige Reinheit schliessen lassen, so entfernen sie sich doch von denen der

¹⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte XI, 322.

procentischen Zusammensetzung des nach I. zu erwartenden Isonitroso-malonsäureäthers (C 43.4, N 7.3 pCt.) ebenso sehr, wie von der des Isonitrosoacetons (C 41.5, N 16.1 pCt.).

Butyrylmalonsäureäther lieferte ebenso, wenngleich schwieriger und in noch weniger reinem Zustande

Isonitrosobutyrylessigäther $C_8H_7 \cdot CO \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$, ein gelbes, in Alkalien mit rothgelber Farbe lösliches Oel.

Ber. für $C_8H_{13}O_4N$		Gefunden		
C	51.3	52.6	53.0	— pCt.
H	7.0	—	7.0	— »
N	7.5	—	—	6.5 »

Dass in beiden Fällen trotz den unscharf stimmenden Analysen im wesentlichen die betreffenden Isonitrosokörper wirklich vorlagen, bewies auch der bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure durch Natron jedesmal auftretende characteristische Ketingeruch, und es ist damit durch die bisherigen, übrigens noch nicht abgeschlossenen Versuche jedenfalls so viel dargethan worden: »Die Säureradicale enthaltenden Malonsäureäther vermögen durch salpetrige Säure in die Isonitrosoderivate des Acetessigäthers und seiner Homologen überzugehen.«

Zürich. Laboratorium das Prof. A. Hantzsch.

279. A. Hantzsch und H. Zürcher: Ueber Polycumarine.
(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wenn aus Chloracetessigäther und den Natriumverbindungen polyvalenter Phenole nicht nur Oxycumarone, sondern auch Körper mit mehreren Furfuranringen, Polycumarone, erzeugt werden können, so konnte die in vieler Hinsicht ähnliche Reaction, nach welcher durch v. Pechmann und Duisberg¹⁾ Acetessigäther und mehrwerthige Phenole zu methylirten Oxycumarinen condensirt worden sind, unter Umständen wohl auch zur Bildung von Körpern mit mehreren Lactonringen, von Polycumarinen, führen; eine Vermuthung, welche durch die folgenden Versuche bestätigt worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.