

ist es noch nicht sicher, ob ein mit dem  $\alpha$ -Napholderivat isomeres Product entstanden ist.

Die Einwirkung von Alkali, auch von verdünntem, führt zu schwarzen, harzigen Producten und nur in wässrig alkoholischer Lösung lässt sich mit kohlensaurem Natron ein gut charakterisirter Körper erhalten. Derselbe scheidet sich in voluminösen Nadeln aus und kann aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert werden. Er bildet dicke, glänzende rothe Nadeln, welche bei  $174^{\circ}$  schmelzen und gleicht in vielen Beziehungen, so namentlich im Verhalten gegen Anilin dem Monochlor- $\beta$ -naphtochinon, zeigt aber gegen Alkali nicht das Verhalten des letzteren; es entsteht zwar Chloroxy- $\alpha$ -naphtochinon, aber nur in geringer Menge.

Weitere Untersuchungen über diese Verbindungen behalte ich mir vor, auch soll das Verhalten von Phenolen gegen unterchlorige Säure untersucht werden.

#### 441. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung von Lactonen mit Estern.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem es gelungen war, Oxalester durch Natrium mit anderen Estern zu vereinigen<sup>1)</sup>, erschien es von Interesse, das Verhalten der Lactone zu den Estern bei Gegenwart von Natrium zu studiren. Ich wählte zunächst eine ätherische Lösung gleicher Moleküle von Oxalester und Phtalid. Das metallische Natrium wirkt aber nicht darauf ein, wenn alle Materialien ganz alkoholfrei sind. Bei Gegenwart oder vorsichtigem Zusatz von Alkohol jedoch entsteht schon in der Kälte ein intensiv eigelb gefärbter Niederschlag. Diese Erscheinung beruht offenbar auf der vorübergehenden Bildung von Natriumäthylat, welches L. Claisen<sup>2)</sup> kürzlich zu seinen interessanten Synthesen benutzt hat. In der That gelingt die Reaction auch bei Anwendung sowohl alkoholfreien Natriumäthylates, als auch einer Lösung von Natrium in Alkohol. Am vortheilhaftesten schien schliesslich folgendes Verfahren: Von Alkohol befreites Natriumäthylat (1 Molekül) wird mit Aether

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 589. Ueber die Vereinigung von Estern durch Natrium werde ich später im Zusammenhang berichten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 651 ff. Vergl. auch A. Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 510.

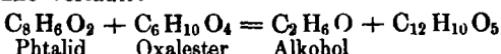
übergossen und die auf 1 Molekül berechnete Menge Oxalester hinzugefügt. Durch heftiges Schütteln der Mischung kann man das Alkoholat fast vollständig in Lösung bringen. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man nun eine Aetherlösung von Phtalid (1 Mol.) und filtrirt nach mehreren Stunden von der gelben pulverigen Masse ab.

Das Reactionsproduct ist die Natriumverbindung einer neuen Substanz von sauren Eigenschaften. Man gewinnt dieselbe am besten durch Lösen des gelben Salzes in Wasser und Fällen mit Säuren. Dabei scheidet sie sich meist erst ölig ab, kann aber durch heftige Bewegung leicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und kann aus Aether, besser noch aus wenig 90 procentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Im ersten Falle erhält man farblose feine Nadelchen, im zweiten glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122°. Beide Präparate ergaben — analysirt — die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_5$ .

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
C	61.5	61.6
H	4.5	4.4

61.5 pCt.  
4.3 »

Es ist demnach wahrscheinlich, dass die geschilderte Reaction in folgendem Sinne verläuft:



Zur Sicherstellung dieser Formel und der Constitution wird es noch des Studiums der Umsetzungen des neuen Körpers bedürfen. Derselbe besitzt einige bemerkenswerthe Eigenschaften. In Alkalien löst er sich mit tiefgelber Farbe und diese Lösung reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark Fehling'sche Lösung. Diese Reaction deutet auf das Vorhandensein der Gruppe



welche bekanntlich in den Zuckerarten, im Benzoylcarbinol, im Benzoïn etc., die energische Reduction veranlasst. Eine bestimmte Ansicht über die Constitution der Substanz wage ich aber noch nicht auszusprechen. Die erwähnte gelbe neutrale Lösung des Salzes liefert mit Calcium-, Baryum- und Bleisalzen gelbe Fällungen, Silbernitrat erzeugt einen im ersten Moment ebenfalls gelben, sich jedoch sofort vollständig zersetzen Niederschlag. Die alkoholische Lösung des neuen Körpers wird durch Eisenchlorid dunkelviolettrot gefärbt.

Vorläufige Versuche stellen die Allgemeinheit der Reaction in Aussicht. So vereinigen sich Benzoësäureester und Phtalid zu einer gelben, Fehling'sche Lösung reducirenden Natriumverbindung. Schwieriger wirkt Valerolacton. Bei fortgesetztem gelindem Erwärmen mit Natriumäthylat und Oxalester kann man jedoch ebenfalls eine in diesem Falle farblose Natriumverbindung erhalten.