

morphosirt wurden¹⁾). Es finden sich in Sachsen (in den Sectionen Pirna und Kreischa) obersilurische Thonschiefer und Kieselschiefer, welche sehr reich an Kohleteilchen sind, und welche theilweise im Contactbereich von Granitit und Hornblendegranit liegen. Innerhalb dieses Contactbereiches sind die Thonschiefer und Kieselschiefer in Chiaxolithschiefer und Quarzite umgewandelt worden. Wie nun die näheren mikroskopischen und chemischen Untersuchungen lehrten, ist bei dieser Contactmetamorphose die ehemalige amorphe, kohlige Substanz, welche die ursprünglichen Thonschiefer und Kieselschiefer in reichlicher Menge enthielten, in wohl ausgebildete Graphitkrystallchen verwandelt worden.

849. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss des Aceton-dicarbonsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 21. Dezember.)

In Anbetracht des immer noch wogenden Streites über die Constitution des Acetessigäthers kann bei dem so ähnlichen Acetondicarbonsäureäther die Frage aufgeworfen werden, ob er wirklich als das, was sein Name ausdrückt, nämlich als ein Keton von der Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder als eine Hydroxylverbindung, d. h. als β -Oxyglutaconsäureäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ aufzufassen sei.

In den folgenden Zeilen wird auf einige Thatsachen aufmerksam gemacht, durch welche, wie mir scheint, die Richtigkeit der auch in früheren Publicationen angenommenen Ketonformel dargethan wird.

Vor längerer Zeit haben Dünschmann und v. Pechmann²⁾ einige Metallverbindungen des Acetondicarbonsäureäthers beschrieben, darunter dessen Mono- und Dikaliumsalz. Zunächst möchte ich nachträglich darauf hinweisen, dass schon die Existenz des Dikaliumacetondicarbonsäureäthers für die Ketonformel spricht. Denn während dieselbe die Fähigkeit des Esters, zwei Metallatome aufzunehmen, voraus-

¹⁾ R. Beck und W. Luzzi, Neues Jahrbuch für Mineral. Geol. und Paläontol. 1891, II, 28; R. Beck und W. Luzzi, diese Berichte XXIV, [1891], 1884.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 175.

sehen lässt, wie es die Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHK} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHK} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ veranschaulicht, ist es nicht recht wahrscheinlich, dass in das Monokaliumsalz des β -Oxyglutaconsäureäthers, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{OK}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ein zweites Kaliumatom einzutreten vermag. Es folgt daraus, dass in den Verbindungen des Acetondicarbonsäureäthers mit Metallen die letzteren an Kohlenstoff gebunden sind.

Trotzdem und trotz anderer Gründe für die Ketonformel erschien eine weitere Prüfung nicht überflüssig, und es wurden daher die Salze des Esters einer näheren Untersuchung unterworfen.

Zunächst fiel es dabei auf, dass der Monokaliumacetondicarbonsäureäther eine viel grössere Beständigkeit als die Dikaliumverbindung und die analogen Salze des Acetessigäthers besitzt, indem er an der Luft unverändert bleibt, aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden kann und durch Kohlensäure nicht zerlegt wird. Auch bildet er sich schon beim Schütteln einer ätherischen Esterlösung mit Kaliumcarbonat, weshalb man in diesem Falle letzteres nicht als Trockenmittel anwenden darf. Ferner giebt seine wässrige Lösung mit den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle meist krystallinische Niederschläge, welche Monometallderivate des Acetondicarbonsäureäthers darstellen. Es können auf diesem Wege auch Verbindungen des Esters mit den Metallen hergestellt werden, deren direkte Einführung nach dem bisher üblichen Verfahren nicht möglich ist.

Der Dikaliumacetondicarbonsäureäther wird dagegen schon durch Kohlensäure verändert, er ist hygroskopisch, kann nicht umkristallisiert werden und giebt nur mit wenigen Metallsalzen Niederschläge, welche aber amorph und harzig sind.

Bei einem Vergleich dieser Salze mit dem verwandten Natracetessigäther ergibt sich, dass derselbe entsprechend der schwächer sauren Natur des Acetessigäthers durch Kohlensäure zerlegt wird, jedoch kann er aus Wasser umkristallisiert werden, wenn man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Durch Umsetzung mit Metallsalzen konnten nur die schon bekannten Metallverbindungen erhalten werden, nicht aber Silber- oder Mercuroacetessigäther, da dieselben unter Metallabscheidung sofort schwarz wurden.

Von den Metallsalzen des Acetondicarbonsäureäthers verdient die früher nicht zugängliche Silberverbindung, eine verhältnismässig beständige Substanz, ein gewisses Interesse schon deshalb, weil eine analoge Verbindung des Acetessigäthers nicht bekannt ist. Dieses Silbersalz ist im Gegensatz zu den Verbindungen des Esters mit anderen Metallen durch seine Reactionsfähigkeit gegen Jodalkyl ausgezeichnet. Wird das trockne Salz in Aether suspendirt und mit Jodmethyl zusammengebracht, so vollzieht sich in wenigen Minuten

eine äusserst glatte Reaction, indem Jodsilber und ein Methylderivat des Acetondicarbonsäureäthers entstehen.

Bedenkt man, dass bei der Wechselwirkung von Silbersalzen und Jodalkylen nach vielseitigen Erfahrungen das Alkyl immer an die Stelle des Metalls tritt, so wird, je nachdem der Acetondicarbonsäureäther eine Keton- oder eine Hydroxylverbindung ist, je nachdem in dem Silberacetondicarbonsäureäther das Metall an Kohlenstoff oder an Sauerstoff gebunden ist, Methylacetondicarbonsäureäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ oder β -Methoxyglutaconsäureäther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entstehen müssen.

Es hat sich gezeigt, dass die Verbindung aus dem Silbersalz identisch mit dem von Dünschmann und v. Pechmann¹⁾ aus Acetondicarbonsäureäther, Natriumäthylat und Jodmethyl dargestellten Methylacetondicarbonsäureäther ist, von welchem nachgewiesen wurde, dass die Methylgruppe mit einem Methylenkohlenstoff verbunden ist. Der Identitätsbeweis wurde durch Vergleichung der physikalischen Constanten und des durch Condensation mit Resorcin entstehenden Umbelliferons (s. u.) geführt. Daraus folgt, dass im Silberacetondicarbonsäureäther das Silber ebenfalls mit Kohlenstoff verknüpft ist und dem Acetondicarbonsäureäther selbst die Ketonformel zu ertheilen ist.

Was die Formel der Alkalimetallverbindungen des Esters betrifft, so haben Dünschmann und v. Pechmann aus der Ueberführbarkeit des Kaliumsalzes in am Kohlenstoff alkylirte Derivate mittelst Halogenalkyl geschlossen, dass das Kalium ebenfalls an Kohlenstoff gebunden ist. Diese Beweisführung ist aber nicht einwurfsfrei, wenn man überlegt, dass bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Alkaliverbindungen das Alkyl nicht immer die Stelle des Metalles aufsucht, wie u. A. aus dem Verhalten des Carbostyrilnatriums²⁾ und des α -Pyridon-natriums³⁾ gegen Jodäthyl hervorgeht. Diese Bedenken verdienen noch mehr Berücksichtigung, seit Nef⁴⁾ erläutert hat, in welcher Weise die Bildung von Kohlenstoffäthern des Acetessigäthers aus einer Natriumverbindung, worin das Metall mit Sauerstoff verbunden ist, stattfinden kann.

Da es aber nicht wahrscheinlich ist, dass der Kaliumacetondicarbonsäureäther eine andere Constitution als der Silberacetondicarbonsäureäther hat, so bleibt auch für den Ersteren nichts anderes als die Ketonformel übrig. Man kommt auf diese Weise also zu demselben Schluss, welcher oben aus der Existenz des Dikaliumsalzes gezogen wurde.

¹⁾ a. a. O.

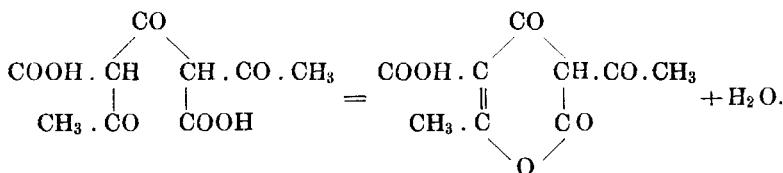
²⁾ Friedländer und Weinberg, diese Berichte XVIII, 1529.

³⁾ v. Pechmann und Baltzer, diese Berichte XXIV, 3144.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 59.

Eine dritte Beobachtung endlich, über welche vor Kurzem vorläufig berichtet wurde¹⁾, spricht ebenfalls gegen die Hydroxylformel.

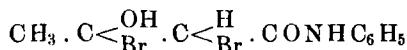
Wenn die Acetondicarbonsäure und ihr Ester eine Hydroxylgruppe enthalten, so sollte sich dieselbe durch Acetylchlorid nachweisen lassen. Nun wird der Aether gar nicht, die Säure dagegen zwar mit grosser Leichtigkeit unter Entwicklung von Chlorwasserstoff angegriffen, jedoch wird dabei nicht ein Hydroxylwasserstoff, sondern je ein Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen durch Acetyl vertreten. Dies folgt daraus, dass das Reactionsproduct als eine carboxylirte Dehydracetsäure betrachtet werden kann, indem es unter geeigneten Umständen in Kohlendioxyd und Dehydracetsäure zerfällt. Ihre Entstehung kann vorläufig in der Weise gedeutet werden, dass die zuerst gebildete Diacetylacetondicarbonsäure im Augenblick ihrer Entstehung Anhydridbildung erleidet, was sich unter Zugrundelegung der Feist'schen Dehydracetsäureformel, welche zwar nicht einwurfsfrei ist, jedoch unter allen für diese Verbindung vorgeschlagenen Formeln den Thatsachen am besten Rechnung trägt, folgendermaassen formuliren lässt:



Zwar könnte eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Dehydracetcarbonsäure in der nämlichen Weise aus Acetondicarbonsäure entstehen wie die Dehydracetsäure aus Acetessigäther, nämlich durch Condensation zweier Moleküle, so dass in diesem Falle Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid, welches zu demselben Resultat führt), nur als wasserentziehende Mittel gewirkt hätten. Dass dies jedoch nicht der Fall ist und dass wirklich Acetylgruppen in die Ketonsäure eintreten, folgt aus der Beobachtung, dass Propionsäureanhydrid nicht zu derselben Dehydracetcarbonsäure, sondern zu einer um die Elemente C₂H₄ reicherem, homologen Verbindung führt. Ueber die Untersuchung dieser Reaction und ihrer Producte, welche fortgesetzt wird, wird später berichtet werden. Einstweilen gebe ich die vorstehende Interpretation noch mit Vorbehalt. Soviel scheint aber schon festzustehen, dass daraus ebenfalls die Unhaltbarkeit der Hydroxylformel der Acetondicarbonsäure hervorgeht.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3600.

Die Frage nach der Constitution des Acetessigäthers, für welchen bisher fast allgemein die Ketonformel bevorzugt wurde, ist durch die Claisen'sche Synthese und die bestehenden Ausführungen Nef's in seiner interessanten Arbeit über den Acetessigäther¹⁾ wieder zweifelhaft geworden. Wenn bei der grossen Aehnlichkeit von Acetondicarbonsäureäther und Acetessigäther die für den ersteren gewonnenen Resultate auf den letzteren übertragen werden können, so folgt daraus, dass Beiden analoge Constitution zukommt und der Acetessigäther ebenfalls eine Ketoverbindung ist. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die Erklärung der Reactionen des Esters mit Hülfe der Ketonformel keine Schwierigkeiten bietet. Eine scheinbare Ausnahme davon bildet das von Knorr²⁾ dargestellte Additionsproduct von Acetessiganilid und Brom, welches von Nef³⁾ auch als Beweis für die doppelte Bindung im Acetessigäther angeführt wird. Dass die Verbindung wirklich die von Nef angenommene Constitution



besitzt, halte ich nicht für bewiesen, weil sie wegen ihrer Zersetzung nicht näher untersucht werden konnte und die Addition sich theoretisch auch anders erklären lässt. Es scheint mir der Schluss daraus auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Acetessigäther vorläufig eben so wenig berechtigt zu sein, als etwa die Annahme, dass das Aceton, weil es Brom additionell zu binden vermag⁴⁾, nach der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH}_2$ zusammengesetzt sei. Die Beobachtungen von Freer⁵⁾ über das Acetonnatrium, welche zu Gunsten der letzteren Formel angeführt werden können, erscheinen mir noch zu unvollständig, um bei dieser Frage berücksichtigt werden zu können, und das um so mehr, als nach den Untersuchungen von Beckmann und Paul⁶⁾ das Acetophenon gegen Natrium ein ganz anderes Verhalten an den Tag legt:

Metallsalze des Acetondicarbonsäureäthers.

Aus dem Monokaliumsalz. Die wässrige Lösung dieses Salzes wird durch folgende Salzlösungen gefällt. Die Niederschläge sind in concentrirten Lösungen häufig zuerst halbfest, werden aber meist krystallinisch; in verdünnteren Lösungen entstehen sofort Kry-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 52.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 79.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 63.

⁴⁾ Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 125, 307.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 585; XXIV, Ref. 661.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 14.

stalle. Chlorcalcium und Chlorstrontium krystallinische Niederschläge, Chlorbaryum nur in concentrirter Lösung. Chlormagnesium auch in concentrirter Lösung krystallinisch, ebenso Chlorzink. Bleiacetat giebt eine schmierige Fällung, Kupfersulfat die bekannte Kupferverbindung vom Schmelzpunkt 145°, Mercuronitrat einen schwarzen, Mercurichlorid einen weissen, bald grau werdenden Niederschlag.

Silbersalz. Es wird aus der concentrirten Kaliumsalzlösung durch Silbernitrat als bald erstarrendes Harz, aus verdünnten Lösungen in farblosen Blättchen, welche sich am Licht rasch dunkel färben, gefällt. Das lufttrockene Salz besitzt nach dem Mittel zweier Bestimmungen den verlangten Silbergehalt.

Ber. für C ₉ H ₁₃ AgO ₅	Gefunden
Ag 34.95	34.6 pCt.

Dieses Silbersalz ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, womit es unter der Einwirkung von Jodmethyl sein Silber gegen die Methylgruppe austauscht. Es verhält sich also ebenso wie die Alkalisalze, welche zwar viel langsamer reagiren, aber sich ebenfalls vollständig mit Jodmethyl umsetzen. Andere Salze verhalten sich mehr oder weniger indifferent, die Kupferverbindung z. B. wird gar nicht angegriffen. Aehnliche Beobachtungen hat Nef beim Acetessigäther gemacht. Dies kann nicht überraschen, weil die Reactionsfähigkeit der Salze anderer Säuren bekanntlich ebenfalls mit der Natur des Metalles variiert. Während z. B. benzoösaures Silber in trockenem Zustande sich mit ätherischem Jodäthyl beim Erwärmten vollständig zu Benzoöäther und Jodsilber umsetzt, werden Mercurio-, Mercuri- und Kupferbenzoat unter denselben Bedingungen bei 10 stündiger Digestion nicht angegriffen. Das Kupfersalz bleibt selbst bei vierständigem Erhitzen im Rohr auf 130 bis 140° unverändert, während die Quecksilbersalze unter diesen Umständen vollständig in Benzoöäther verwandelt werden.

Aus dem Dikaliumsalz. Die verdünnte wässerige Lösung dieser Verbindung wird durch Salze der alkalischen Erden nicht, durch Zink- und Bleisalze amorph gefällt. Kupfersulfat verursacht auch einen amorphen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst; beim Erhitzen dieser Lösung entsteht ein grünlicher Niederschlag. Silber- und Quecksilbersalze geben rasch grau oder schwarz werdende Fällungen.

**Methylacetondicarbonsäureäther,
COOC₂H₅.CH(CH₃).CO.CH₂.COOC₂H₅.**

Dieser Aether, welcher von Dünschmann und v. Pechmann flüchtig beschrieben worden ist, war damals nach dem für die Gewinnung substituirter Acetessigäther üblichen Verfahren mittelst Natrium-

alkoholat dargestellt worden. Zweckmässiger ist es, vom isolirten Kaliumsalz des Acetondicarbonsäureäthers auszugehen, weil man, ebenso wie bei der Anwendung des Silbersalzes, bessere Ausbeuten und ein reineres Product erhält.

I. Aus dem Kaliumsalz. Roher Acetondicarbonsäureäther (aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt) wird mit wenig Alkohol und der äquimolekularen Menge concentrirter alkoholischer Kalilauge versetzt, worauf die Lösung nach dem Einstellen in kaltes Wasser zu einem Krystallkuchen erstarrt, welcher nach einer Viertelstunde abgesaugt werden kann. Nach dem Auswaschen mit Alkohol-Aether erhält man blendendweisse, verfilzte Nadeln der Kaliumverbindung, deren Gewicht dem des angewandten Aethers sich nähert.

Dieses Salz wird mit 4 Theilen Alkohol und überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, was 1 Stunde in Anspruch nimmt. Der nach der Entfernung des Alkohols hinterbleibende Aether wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei er unter 120 mm Druck zwischen 190° und 195° vollständig übergeht. Nach einer Rectification ist er rein und siedet bei 193—195° unter einem Druck von 120 mm. Wasserhelles Oel von angenehmem Geruch. Das specifische Gewicht, mittelst der Westphal'schen Wage bestimmt, betrug 1.0875 bei 18°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth. Bei längerer Berührung mit Kupferacetat giebt der reine Aether eine aus Ligroin in grünlichen Nadelchen krystallisirende Kupferverbindung, welche bei 140° schmilzt; aus unreinem Aether erhält man diese Verbindung nicht.

II. Aus dem Silbersalz. Der nach oben dargestellte Kalium-acetondicarbonsäureäther wurde in der 15fachen Menge Wasser gelöst und mit etwas mehr als der molecularen Menge Silbernitrat, welches in der 20fachen Menge Wasser gelöst war, ausgefällt. Bei solcher Verdünnung dargestellt bildet das Silbersalz einen wenig gefärbten Krystallbrei, welcher sich an der Luft allerdings schnell grau färbt; aus concentrirterer Lösung fällt es harzig aus. Nach 20 Minuten langem Stehen an einem dunklen Ort wird auf einer Nutsche abgesaugt, 5 mal mit Wasser, 3 mal mit Alkohol, wobei das Salz wesentlich an Volumen einbüsst, zuletzt 3 mal mit Aether gewaschen und endlich mit Aether in einen Kolben gespült, worin es am Rückflussküller mit reinem Jod-methyl versetzt wird.

Die Umsetzung erfolgt unter Aufkochen des Aethers und ist, nachdem man noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt hat, vollendet. Das Filtrat vom Jodsilber destillirt nach der Entfernung des Aethers unter einem Druck von 120 mm zwischen 190—195° vollständig über, bei der zweiten Destillation siedet es zwischen 193—195°. Dieses Product ist völlig identisch mit dem Aether aus dem Kaliumsalz.

Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₅	Gefunden
C 55.6	55.4 pCt.
H 7.4	7.3 "

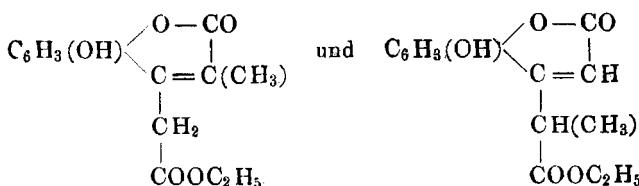
Sein specifisches Gewicht betrug an der Westphal'schen Wage bei 19° 1.0865; ein anderes Präparat besass, mittels des Pykrometers bestimmt, bei 13° 1.088. Eisenchlorid giebt eine rothe Reaction. Kupferacetat giebt das bei 140° schmelzende Kupfersalz.

Condensation mit Resorcin.

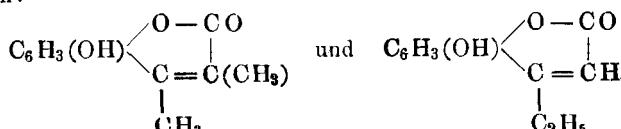
Die Identität der aus Silberacetondicarbonsäureäther und Jodmethyl entstehenden Verbindung mit Methylacetondicarbonsäureäther, in welchem nach den Untersuchungen von Dünschmann und v. Pechmann die Methylgruppe mit einem Methylenkohlenstoff verbunden ist, kann nach der Uebereinstimmung der angegebenen physikalischen Constanten zwar als bewiesen gelten. Trotzdem erschien eine weitere Beweisführung auf chemischem Wege nicht überflüssig.

Methylacetondicarbonsäureäther lässt sich als β -Ketonsäureäther mit Resorcin zu einem substituirten Umbelliferon condensiren. Da der aus der Silververbindung dargestellte Aether dasselbe Verhalten zeigt und zu demselben Umbelliferon führt, so muss er das eingetretene Methyl auch in der Methylengruppe enthalten.

Das erwähnte Condensationsproduct ist der Aether einer Dimethylumbelliferoncarbonsäure. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung ist Folgendes vorauszuschicken. Weil der Methylacetondicarbonsäureäther unsymmetrisch constituit ist, kann er mit Resorcin zwei verschiedene Körper liefern, welche sich dadurch unterscheiden, dass einmal der Kohlenstoff der methylsubstituirten, das andere Mal derjenige der nichtsubstituirten Methylengruppe in den Lactonring des Cumarsins eintritt, wie die beiden Formeln:

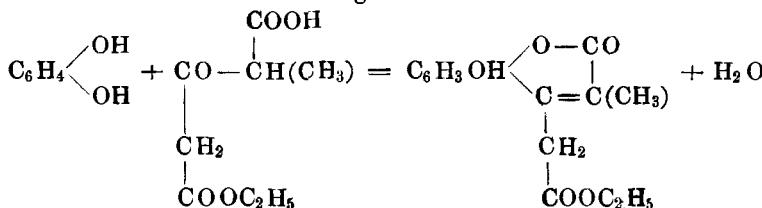


veranschaulichen. Durch Verseifung und nachherige Abspaltung von Kohlendioxyd wird aus der erstenen Verbindung ein Dimethylumbelliferon, aus der zweiten ein Aethylumbelliferon entstehen, welche die Formeln:



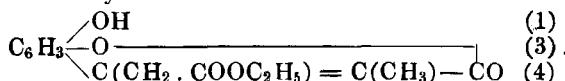
besitzen.

Das Condensationsproduct liefert auf diesem Wege nur Dimethylumbelliferon, und zwar das nämliche, welches Duisberg und v. Pechmann¹⁾ aus Methylacetessigsäure und Resorcin dargestellt haben. Daraus folgt, dass die Vereinigung des Methylacetondicarbonsäureäthers mit Resorcin nach der Gleichung:



verläuft und das Product als $\alpha\beta$ -Dimethylumbelliferoncarbonsäureäther oder α -Methyl- β -Umbelliferonessigsäureäther zu betrachten ist.

$\alpha\beta$ -Dimethylumbelliferoncarbonsäureäther,



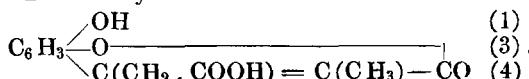
Ein Theil Resorcin wurde durch Erwärmen in zwei Theilen Methylacetondicarbonsäureäther gelöst und die erkaltete Flüssigkeit unter Kühlung in 12—15 Theile concentrirter Schwefelsäure gegossen. Nach 24 Stunden wurde durch Wasser gefällt, der Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$	Gefunden
C 64.1	63.8 pCt.
H 5.3	4.9 »

Farblose, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzpunkt 140° . Aus Wasser krystallisiert die Substanz in wasserhaltigen Nadelchen, welche um 100° unter Wasserverlust erweichen, wieder fest werden und dann bei $138—140^\circ$ schmelzen. Die alkalische Lösung besitzt die charakteristische, blaue Fluorescenz des Umbelliferons; ebenso die Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Der Versuch wurde mit Methylacetondicarbonsäureäther aus Kalium- und aus Silbersalz ausgeführt und führte in beiden Fällen zu dem nämlichen Umbelliferon.

$\alpha\beta$ -Dimethylumbelliferoncarbonsäure,



Wird der Aether zwei Minuten lang mit der doppelten Menge 15 prozentiger Natronlauge gekocht, so fällt beim Ansäuern der erkalt-

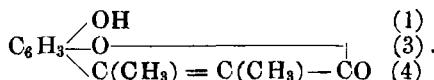
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2127. Dort soll es Zeile 5 v. o. natürlich Methylacetessigäther statt Dimethylacetessigäther heissen.

teten Flüssigkeit die Säure in farblosen Nadeln aus, welche nach zweimaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein sind.

Ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₅	Gefunden
C 61.5	61.3 pCt.
H 4.3	4.3 »

Farblose, verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol, die bei 180° sintern und bei 186—188° unter Aufschäumen schmelzen. Aus Wasser krystallisiert die Säure, wie alle Umbelliferone, in wasserhaltigen Nadeln. Lösung in Alkalien und Schwefelsäure fluoresciert blau.

$\alpha\beta$ -Dimethylumbelliferon,



Wird die Säure im Oelbad auf 200° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet und der Rückstand wieder erstarrt ist, so erhält man durch Umkristallisiren aus Alkohol glänzende, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 255—256°, welche sich als identisch mit dem Dimethylumbelliferon aus Methylacetessigäther und Resorcin erwiesen haben.

Hrn. Dr. Karl Jenisch, welcher die vorstehend beschriebenen Versuche ausgeführt hat, statte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ab.

650. E. A. Kehrer: Zur Condensation der Lävulinsäure mit Furfurol.

(Eingegangen am 16. December.)

Der Schlussatz einer kürzlich¹⁾ erschienenen Abhandlung des Hrn. H. Erdmann veranlasst mich zu bemerken, dass die dort ausgesprochene Voraussetzung, Ludwig und ich hätten uns durch unsere vorläufige Mittheilung über eine Furfurallävulinsäure das Studium der aus Furfurol und Lävulinsäure entstehenden Verbindungen nicht ausschliesslich reserviren wollen, eine irrite ist. Unsere Notiz zweckte im Gegentheil, uns den ungestörten Fortgang der begonnenen Untersuchung zu sichern. — Beim Erscheinen der Erdmann'schen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3201.