

und das Filtrat eingedampft. Die Amidosäure bleibt alsdann als gelber, auch nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum nicht erstarrender Syrup zurück. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser; die Lösung bläut rothes Lakmuspapier. An feuchter Luft zieht sie Kohlensäure an, ohne jedoch zu erstarren.

Unter einem Druck von 35—40 mm ist die Verbindung unzersetzt als dickes, gelbes Oel flüchtig; bei Atmosphärendruck erhitzt spaltet sie dagegen Wasser ab, und bei weiterem Erhitzen destillirt unter theilweiser Verkohlung das Octohydronaphthyridin als gelbes, alkaloidartig riechendes Oel über, das mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, in Wasser etwas löslich ist und dessen Lösung alkalisch reagirt.

Die freie Base wurde wegen der geringen Menge, in der sie mir bisher rein zu Gebote stand, noch nicht analysirt; die ganz reine Verbindung scheint übrigens zu krystallisiren.

Octohydronaphthyridinplatinchlorid, $(C_8H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten durch Lösen der Base in starker Salzsäure und Zusatz starker Platinchloridlösung. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man das Salz in centimeterlangen, breiten, orangefarbigen Nadeln, die sich bei 220° schwärzen und bei 227° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{30}N_4PtCl_6$.

Procente: C 27.89, H 4.36, N 8.13, Cl 30.94, Pt 28.68.

Gef. » » 28.08, » 4.63, » 8.04, » 30.68, » 28.57.

Das Salz ist nicht sehr schwer löslich in Wasser. Aus seiner Zusammensetzung geht hervor, dass das Octohydronaphthyridin als einsäurige Base aufzufassen ist, was auf eine ungleiche Bindungsart der beiden darin enthaltenen Stickstoffatome hindeutet.

Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, weitere Mittheilung über diese neue Base machen zu können.

409. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. August.)

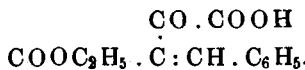
Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Jensen¹⁾ nachgewiesen, dass Benzaldehyd auf Oxalessigester ebenso leicht, aber in etwas anderer Weise einwirkt, als auf Acetessigester²⁾. Die Conden-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3448.

²⁾ Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 270.

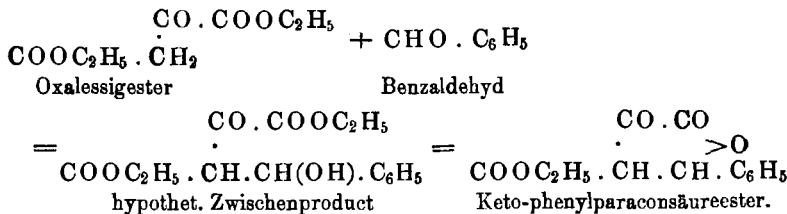
sation erfolgt nicht unter Austritt von Wasser, sondern von Alkohol
 $C_6H_{12}O_5 + C_7H_6O = C_{13}H_{12}O_5 + C_2H_6O$
 Oxalessigester Benzaldehyd

Die Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ zeigt so stark saure Eigenschaften, dass wir in ihr eine Säure vermuteten, die durch Verseifung des erwarteten Benzylidenoxalessigesters entstanden sein konnte. Als wahrscheinlichste Formel erschien uns die folgende:

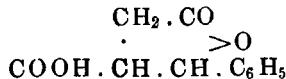


Bei der weiteren Untersuchung der Substanz, an der A. Jensen verhindert war, sich zu beteiligen, hat sich diese Formel nicht bestätigt.

Die Condensation von Oxalessigester und Benzaldehyd verläuft vielmehr in folgender Weise:



Auf die Möglichkeit dieses Verlaufes bin ich durch eine briefliche Mittheilung von L. Claisen aufmerksam gemacht worden, der in Gemeinschaft mit Kerstiens¹⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden auf Acetonoxalester schon vor längerer Zeit derartige Lactone erhalten hatte. Das aus Oxalessigester und Benzaldehyd entstehende Product habe ich als »Ketophenylparaconsäureester« bezeichnet, da es nach Constitution und Entstehungsweise der Phenylparaconsäure²⁾



aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure völlig analog ist.

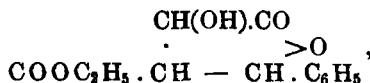
Ich habe mich bemüht, für die neue Formel Beweise herbeizuschaffen und glaube, dass folgende Thatsachen dafür angesehen werden können.

Die Substanz ist trotz ihrer stark sauren Natur keine Säure, denn sie lässt sich durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht in einen Ester überführen. Sie enthält keine doppelte Bindung, denn

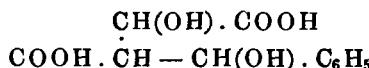
¹⁾ Kerstiens, Beiträge zur Kenntniss der aus Ketonen und Oxaläther entstehenden Ketonoxaläther. Inaug.-Diss., München 1890. Eine kurze Andeutung der Resultate dieser noch nicht publizirten Arbeit gab Claisen in diesen Berichten 24, 116.

²⁾ Jayne, Ann. d. Chem. 216, 108.

sie addirt kein Brom. Beides hätte der Fall sein müssen, wenn die erste Formel richtig wäre. Bei der Reduction nimmt sie nur 2 Atome Wasserstoff auf und gibt das erwartete Lacton $C_{13}H_{14}O_5$



das durch Verseifung in die Säure $C_{11}H_{12}O_5$



übergeführt werden kann. Wäre die Säureformel richtig, so hätte eine Estersäure $C_{13}H_{16}O_5$ und durch Verseifung derselben eine Säure $C_{11}H_{12}O_5$ entstehen sollen.

Dass die Verbindung theilweise unzersetzt destillirt, dass die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird und dass die Kupferverbindung aus Alkohol umkristallisiert werden kann und einen scharfen Schmelzpunkt zeigt, stimmt ebenfalls besser auf einen Ester von der angegebenen Constitution. Im Folgenden beschreibe ich meine Versuche.



Die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon in der früheren Mittheilung von Jensen und mir (a. a. O.) angegeben worden. Nachzutragen ist nur noch ihr Verhalten zu Natriumäthylat. Bringt man sie in alkoholischer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 Atom Natrium zusammen, so fällt eine weisse Natriumverbindung aus, die aus heissem Alkohol umkristallisiert werden kann.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}O_5Na$.

Procente: Na 8.52.

Gef. » » 8.26 und 8.42.

Beim Behandeln des Esters mit Brom in Chloroformlösung und mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung bleibt er völlig unverändert und kann nach dem Verdunsten der Lösungsmittel im Vacuum neben Aetzkalistücken wiedergewonnen werden. Dem entsprechend entsteht er auch, wenn man in eine alkoholische Lösung von Oxalessigester und Benzaldehyd Chlorwasserstoff einleitet.

Verseift kann der Ester nicht werden, da er zu leicht in Benzaldehyd und Oxalessigsäure-monoäthylester zerfällt.

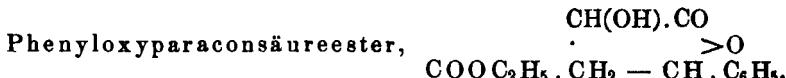
Eine Probe des Esters wurde mit einer alkoholischen Lösung von einer 2 Atomen entsprechenden Menge Natrium und einer Spur Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel ein Natriumsalz aus, während die alkoholische Lösung Benzaldehyd enthielt, der als Natriumbisulfit-Verbindung isolirt wurde. Das Natriumsalz lieferte

beim Ansäuern den von mir früher¹⁾ durch Verseifung von Oxalessigester dargestellten »Oxalessigsäuremonoäthylester« (Schmp. 97—98°, rothe Eisenchloridreaction).

Analyse: Ber. für C₆H₈O₅.

Procente: C 45.00, H 5.00.

Gef. » » 44.68, » 5.15.

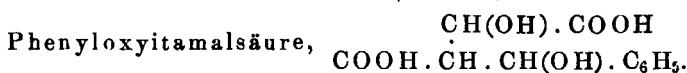


Der Ketophenylparaconsäureester wurde in derselben Weise reducirt, wie früher der Oxalessigester und der Methyloxalessigester²⁾. Absichtlich wurde ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam angewendet (auf 5 g 160 g 2½ procentiges Amalgam). Die nach der Reduction vom Quecksilber abgegossene und genau neutralisierte Flüssigkeit gab an Aether nichts ab, schied aber beim Ansäuern ein Öl ab, das erst nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte. Durch vorsichtiges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich die Masse in feine weisse Nadelchen verwandeln, die bei 86—88° schmolzen, und in allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich waren. Die alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₄O₅.

Procente: C 62.40, H 5.60.

Gef. » » 62.35, » 5.87,



Durch Kochen mit Natronlauge geht der Phenylloxyparaconsäureester in das Natriumsalz obiger Säure über. Ob diese Säure in freiem Zustande existirt oder, was wahrscheinlicher ist, in ihr Lacton — Phenylloxyparaconsäure — übergeht, wurde nicht untersucht. Aus dem Natriumsalz wurde das Silbersalz bereitet, das ein weisses, vollkommen unlösliches Pulver darstellt.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₀O₆Ag₂.

Procente: C 29.07, H 2.20, Ag 47.58.

Gef. » » 29.01, » 2.46, » 47.67.

Ich habe mich auf die Untersuchung des Condensationsproductes von Oxalessigester und Benzaldehyd beschränkt, da Claisen nach brieflicher Mittheilung beabsichtigt, die Einwirkung von Fettaldehyden auf den Oxalessigester zu studiren. Bei den in diesen Zeilen beschriebenen Versuchen bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bernhard Deicke, unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank auch an dieser Stelle sage.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 323.

²⁾ Diese Berichte 24, 3416; 25, 189.