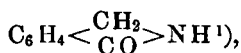


reitet, Krystalle vom Schmp. 82° darstellt, thatsächlich die entsprechende Formel, also $(C_6H_7NO)_2HAuCl_4$, besitzt:

0.3475 g Sbst.: 0.1329 g Au.

$C_8H_{15}N_2O_2AuCl_4$. Ber. Au 38.63. Gef. Au 38.24.

Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass eine den vorliegenden Lactamen analoge Base, Graebe's Phtalimidin,



ebenfalls ein abnormes Salz, $(C_6H_7NO)_2HAuCl_4$, liefert.

Physiologische Wirkung der ϵ -Amidocapronsäure und ihres Lactams. Da nach C. Schotten's²⁾ Untersuchungen γ -Amidobuttersäure und δ -Amidovaleriansäure ungiftig sind, während Pyrrolidon und Piperidon starke Giftwirkung äussern, schien es von Interesse, auch die vorliegenden Körper einer physiologischen Prüfung zu unterziehen.

Hr. Dr. med. Wilhelm Sternberg war so freundlich, die einschlägigen Versuche anzustellen und theilt uns mit, dass, wie erwartet, ϵ -Amidocapronsäure nicht giftig ist, dass das Lactam dagegen als giftig und zwar als Nervengift anzusehen ist. Die Einzelheiten seiner Beobachtungen wird Hr. Dr. Sternberg an anderer Stelle veröffentlichen.

191. Richard Willstätter: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Acetessigestersynthese blieb in ihrer Anwendung bei zweibasischen Säuren auf Bernsteinsäureester beschränkt, bis Adolf von Baeyer³⁾ im Jahre 1885 in seiner Untersuchung »Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins« einen der einfachsten Uebergänge von der aliphatischen zur aromatischen Reihe bei der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester in der Wärme beobachtete. Die Condensation des Malonesters führte bekanntlich zum Phloroglucintricarbonsäureester. Dass bei dieser Synthese drei Moleküle Malonsäureester unter Austritt ebenso vieler Moleküle Alkohol mit einander in Reaction treten, im Gegensatz zur Entstehung des

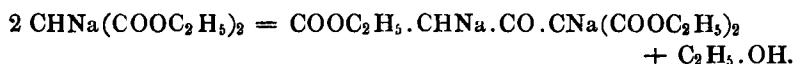
¹⁾ Vergl. S. Gabriel und W. Landsberger, diese Berichte 31, 2732.

²⁾ Vgl. diese Berichte 23, 1772.

³⁾ Diese Berichte 18, 3454.

Succinylobernsteinsäureesters, welche nur zwei Moleküle Bernstein-säureester erfordert, erklärte von Baeyer mit der Neigung zur Schliessung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes.

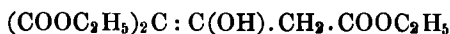
Während nun die Bildung dieses Phloroglucinderivates erst bei höherer Temperatur, am besten bei etwa 145° stattfindet, lässt sich eine Zwischenphase der Synthese festhalten, wenn man Natrium bei gelinder Wärme auf Malonsäureester zur Einwirkung bringt. Als ich zur Darstellung von Natriummalonsäureester das Metall bei $60-100^{\circ}$ (am günstigsten ist die Temperatur von $70-90^{\circ}$) in dem Ester auflöste, beobachtete ich eine lebhaftete Abspaltung von Alkohol und Essigester; der aus dem Natriumsalze zurückgewonnene Ester erwies sich als ein Gemenge, das mit Hülfe ätzender oder kohlen-saurer Alkalien in alkalionlösliches unverändertes Ausgangsmaterial und ein alkalilösliches einfaches Condensationsproduct des Malonsäureesters zerlegt werden konnte: ich erhielt einen Ester von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_7$, d. i. Acetontricarbonsäureäthylester, welcher analog dem Acetessigester durch Condensation von zwei Molekülen Malonester unter Abspaltung eines Moleküls Alkohols gemäss folgender Gleichung entstanden ist:



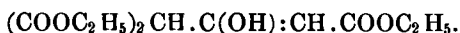
Die Isolirung dieser gewöhnlich mit einer Anzahl krystallisirender und syrupöser Beimengungen verunreinigten Verbindung in nicht nur für die Analyse genügendem, sondern chemisch reinem Zustand bot erhebliche Schwierigkeiten, welche die im experimentellen Theil gegebenen Vorschriften zu überwinden gestatten; während der Ester je nach den Bedingungen der Condensation in einer Ausbeute von 10–25 pCt. des Ausgangsmaterials entstand, betrug seine Menge bei der Reindarstellung nur etwa 12 pCt des angewandten, aber immerhin über 40 pCt. des bei der Reaction verbrauchten Malonsäureesters.

Der Acetontricarbonsäureester ist eine Verbindung von stark saurem Charakter; er löst sich nicht nur in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Bicarbonaten der Alkalien und seine wässrig-alkoholische Lösung röthet Lakmus. Die beiden letzteren Eigenschaften unterscheiden ihn von dem schwächer sauren Acetondicarbonsäureester H. von Pechmann's, dem er im Uebrigen recht ähnlich ist. Natürlich zeigt er auch die Eisenchlorid-reaction des Acetessigesters. In einigermassen reinem und völlig trockenem Zustand lässt sich der Tricarbonsäureester unter vermindertem Druck destilliren; er bildet ein sehr charakteristisches, schönes Kupfer-salz, in welchem Metall an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten ist, und Alkalisalze unter Substitution mehrerer Wasserstoffatome.

Für die Constitution des Acetontricarbonsäureesters, eines Dicarbonsäureesters des Acetessigesters, kann man ausser der Ketonformel $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$ auch die beiden folgenden Enolformeln in Betracht ziehen:



und



Doch möchte ich, so lange das experimentelle Material noch keine sichere Entscheidung erlaubt, zunächst der Ketonformel den Vorzug geben, welche drei ersetzbare Wasserstoffatome aufweist und den Erscheinungen der Salzbildung genügt; diese Formulierung entspricht der von v. Pechmann¹⁾ vertretenen Auffassung der Constitution des Acetondicarbonsäureesters.

Der Acetontricarbonsäureester erfährt nach den üblichen Methoden die Keton- und Säure-Spaltung der β -Ketonsäureester. Die Acetontricarbonsäure durch Verseifung ihres Esters zu gewinnen, ist mir vorläufig noch nicht gelungen; bei der Einwirkung wässriger Alkalien fand in der Kälte neben der Verseifung auch immer die Säurespaltung statt, welche glatt Malonsäure liefert, entsprechend der Gleichung:

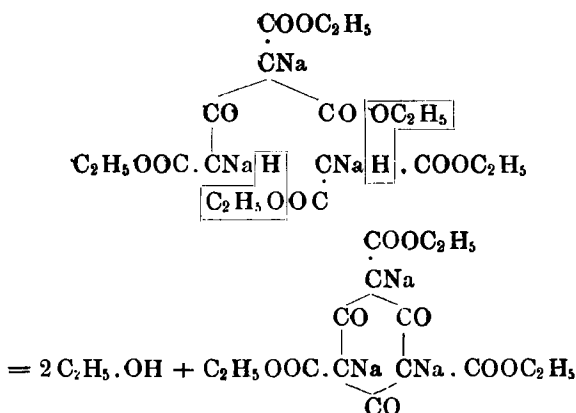


Während beim Kochen des Esters mit mässig concentrirten Säuren Aceton gebildet wird, findet eine interessantere partielle Ketonspaltung beim Destilliren eines ganz rohen Acetontricarbonsäureesters oder besser beim Destilliren des ätherlöslichen primären Natriumsalzes unter vermindertem Druck statt: hierbei entsteht in guter Ausbeute Acetondicarbonsäureester, welcher somit auf einfache Weise aus Malonsäure synthetisch erhalten werden kann.

Die Isolirung des Ketontricarbonsäureesters bei der Einwirkung von Natrium auf Malonester führt zu einer etwas geänderten Auffassung von der Bildung des Phloroglucintricarbonsäureesters von Baeyer's. Die Synthese des Letzteren verläuft in zwei Phasen: in der ersten treten zwei Moleküle Natriummalonsäureester unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol zusammen; in der zweiten Phase wirkt ein Molekül Acetontricarbonsäureester (bzw. sein Natrium Salz) auf ein Molekül Natriummalonester unter Abspaltung von zwei Molekülen Alkohol und unter Ringschliessung ein, entsprechend dem Schema²⁾:

¹⁾ Diese Berichte 24, 4095.

²⁾ Auf die hier angenommene Formulirung der Natriumsalze soll durchaus kein Nachdruck gelegt werden. Von dieser Synthese hat die nämliche Auffassung schon viel früher A. Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 469) geäußert; vgl. darüber im Folgenden.



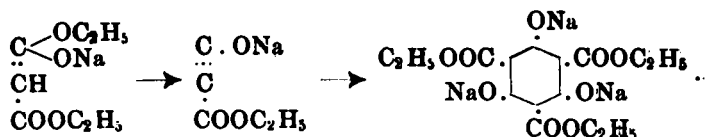
In der That lassen sich diese beiden Phasen auch experimentell sehr wohl trennen; wenn das Natrium unter Bildung eines Gemenges der Natriumsalze von Malonester und Acetontricarbonsäureester völlig aufgelöst ist, erleidet die Reaktionsmasse bei weiterem Erhitzen gar keine Veränderung und erst nach einer Temperatursteigerung von etwa 40° findet wieder lebhaftere Alkoholentwicklung statt, welche das Entstehen des Benzolderivates begleitet. So erklärt es sich auch, dass unter den Nebenproducten des oben beschriebenen neuen Esters keine Spur Phloroglucintricarbonsäureester vorkommt. Es steht auch mit dieser Annahme die Ausbeute an Phloroglucintricarbonsäureester gut in Einklang; sie pflegt der unter gleichen Bedingungen in der ersten Phase gebildeten Quantität des Ketonsäureesters zu entsprechen. Endlich ist es beweisend für die Formulierung der beiden Phasen der Phloroglucintricarbonsäureestersynthese, dass der Acetontricarbonsäureester beim Behandeln mit Malonsäureester und Natriumäthylat in guter Ausbeute das Phloroglucinderivat liefert; mit dieser Synthese stimmt auch die von E. Rimini¹⁾ beobachtete Bildung eines Dicarbonsäureesters des Phloroglucins bei der Condensation von Acetondicarbonsäureester und Malonester mit Hülfe von Natriumäthylat überein.

Eine wesentlich andere Auffassung hat J. U. Nef²⁾ gelegentlich seiner Betrachtungen über die Constitution des Natriummalonsäureesters für die Synthese der Phloroglucintricarbonsäure entwickelt; Nef nimmt an, dass der Natriummalonsäureester beim Erhitzen Alkohol abspaltet unter Bildung von Natroxylpropionsäureester, und dass

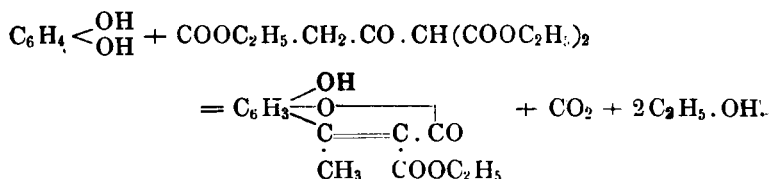
¹⁾ Gazz. chim. ital. 26 (II), 374. Die kurzen Angaben von Rimini über den Dicarbonsäureester, welcher dem Tricarbonsäureester auffallend ähnlich ist, bedürfen der Ergänzung.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 114.

weiterhin dieses intermediär entstandene Acetylderivat sich zu Phloroglucintricarbonsäureester polymerisire.



Natürlich lässt sich nach der Isolirung des neuen Zwischenproductes diese Vorstellung, welche bereits A. Michael¹⁾ angegriffen hat, nicht mehr aufrecht halten; meine Beweisführung bildet nur eine Ergänzung der speculativen Annahme Michael's, welcher durch Condensation von Natriummalonester mit Resorcin die β -Methylumbelliferon- α -carbonsäure²⁾ erhielt und deren Synthese unter Annahme von Acetontricarbonsäureester als Zwischenproduct in folgender Weise formulierte:



Gelegentlich dieser Untersuchung erwähnte auch Michael, dass beim Erhitzen von Malonsäureester mit festem Natriumäthylat eine kleine Menge hochsiedenden Oeles entstehe, das den Tricarbonsäureester enthalten haben mag.

Nicht beipflichten kann ich der von Nef³⁾ wiederholt betonten Angabe, dass nur alkoholhaltiger, aber nicht völlig reiner Malonsäureester mit Natrium reagire; ich glaube in der entgegengesetzten Ansicht übereinzustimmen mit A. Michael⁴⁾, sowie mit M. Conrad und R. Gast⁵⁾.

Für eine auffällige Beobachtung, deren im Vorausgehenden Erwähnung geschah, vermag ich noch keine sichere Erklärung zu geben: dem bei der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester abdestillirenden Alkohol ist stets in sehr erheblicher Menge Essigester beigemengt. Es liegt wohl nahe, an eine Spaltung des Natriummalonensäureesters unter Addition von Alkohol in Essigester und Kohlensäureester zu denken, welche der Bildung von Ameisensäureester und Kohlensäureester aus Oxalester bei der Einwirkung von Natrium-

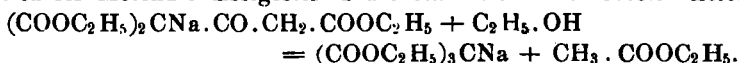
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 195, Fussnote 1.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 469.

³⁾ Ann. d. Chem. 266, 113 und Ann. d. Chem. 276, 243.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 194. ⁵⁾ Diese Berichte 31, 1339.

alkoholat nach A. Geuther¹⁾ entspräche. Aber einerseits gelang es nicht, in dem von dem Process zurückgewonnenen Malonester beigemengten Kohlensäureester aufzufinden und dann sah ich auch den Malonester unverändert bleiben bei Controllversuchen, welche nicht mit Natrium, sondern mit Natriumäthylat und Alkohol (unter längeren Erhitzen auf 100°) angestellt wurden. Es erscheint mir deshalb wahrscheinlicher, dass ein Theil des aus Malonester entstehenden Acetontricarbonsäureesters unter den Bedingungen der Darstellung wieder zersetzt wird, indem sein Natriumsalz Alkohol addirt und gleichviel Moleküle Essigester und Methantricarbonsäureester liefert:



In der That ist dem Acetontricarbonsäureester ein niedriger siedender, ebenfalls alkalilöslicher Ester beigemischt, von welchem die Substanz bei der Fractionirung im Vacuum befreit wurde; indessen habe ich bis jetzt diese niedriger siedende Beimengung noch nicht genügend rein und nicht in ausreichender Menge erhalten, um sie mit dem Methantricarbonsäureester zu vergleichen. Mit dieser Annahme einer Spaltung durch Natriumalkoholat, welche bei der Fortsetzung meiner Arbeit genauer geprüft werden soll, stände die Abnahme der Ausbeute an Acetontricarbonsäureester und Zunahme des essigesterhaltigen Destillats bei etwas höherem Erhitzen (100—110°) gelegentlich der Darstellung im Einklang; ähnliche Beobachtungen wurden angegeben z. B. von J. Wislicenus²⁾, ferner von A. Isbert³⁾ bei der Behandlung von Acetessigester mit Natriumalkoholat und von M. Conrad und R. Gast⁴⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester, wobei Isobuttersäureester und α -Dimethyltriacetsäureester entstehen.

Experimenteller Theil.

Acetontricarbonsäureäthylester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Der gesammte Verlauf der Condensation des Malonesters und die Ausbeute an dem Acetontricarbonsäureester sind ungemein abhängig von den Arbeitsbedingungen, namentlich von der Temperatur, der Zeitdauer der Reaction, von dem Mengenverhältniss des Natriums zum Ester und von der Grösse der auf einmal verarbeiteten Portion. Bei vielfachen Abänderungen dieser Bedingungen erwies es sich als besonders geeignet, auf zwei Moleküle Malonsäureester nur ein Atom Natrium anzuwenden, d. i. dasselbe Verhältniss, wie von Baeyer es

¹⁾ Chem. Centralbl. 1868, 630.

²⁾ Ann. d. Chem. 186, 193.

³⁾ Ann. d. Chem. 234, 161.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1339.

zur Darstellung des Phloroglucintricarbonsäureesters empfohlen hat, ferner die Reaction so rasch wie möglich innerhalb der Temperaturgrenzen 60 bis 100° verlaufen zu lassen und mit Portionen von höchstens 100 g, am besten von 50 g Ester zu arbeiten. Wendet man mehr Natrium an, so findet die Auflösung des Metalls schwieriger, nur bei länger dauerndem und höherem Erhitzen statt; die Menge des abdestillirenden Alkohols und Essigesters steigt wesentlich, die Quantität des zurückgewonnenen Malonesters erleidet Einbusse, aber an reinem Acetontricarbonsäureester erzielt man dabei keine bessere Ausbeute. Verarbeitete ich auf einmal grössere Mengen, z. B. 250 g Ester, so verminderte sich der Betrag an alkalilöslichem Ester beträchtlich, ebenso wenn ich niedrigere Temperatur einhielt oder Alkohol zu der reagirenden Menge zufügte oder wenn ich am Rückflusskühler erhitze. Lässt man die Temperatur bei der Condensation über 100° steigen oder wird zu lange erhitzt, so wächst hingegen der Antheil des krystallinischen Nebenproductes vom Schmp. 178°.

50 g reiner und trockner Malonsäureester werden in einem 150 ccm-Rundkölbchen, das mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist, im Bade auf etwa 60° erwärmt; 3.6 g Natrium, in etwa 8 Stücke zerschnitten, werden auf einmal rasch eingetragen und nun die Temperatur während der Einwirkung des Metalls rasch auf 80°, dann langsam auf 90° und schliesslich, bis die letzten Natriumkügelchen verschwinden, auf 95–100° gesteigert, sodass die Auflösung des Natriums in zehn Minuten beendigt ist. Schon in der Wärme beginnt der Kolbeninhalt zu einem gelblichen Krystallkuchen der Esternatriumsalze zu erstarren.

Denselben kann man zur Isolirung des Esters nach dem völligen Erkalten durch Ueberschichten mit Aether und Hinzufügen von Eis und Wasser in Lösung bringen; die alkalisch-wässrige Flüssigkeit wird im Scheidetrichter von der ätherischen Lösung unveränderten Malonesters (zurückgewonnen wurden gewöhnlich 30–32 g) getrennt, nochmals mit Aether extrahirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt das Rohproduct (Präparat I) des Acetontricarbonsäureesters in sehr unreinem Zustand als braunes, dickes Oel (9–12.5 g); dieses Präparat lieferte beim Destilliren unter vermindertem Druck Acetondicarbonsäureester (cfr. im Folgenden).

Weit empfehlenswerther ist das folgende Verfahren der Isolirung, das den Ketonsäureester in nahezu reinem Zustand zu gewinnen erlaubt: nach der Auflösung des Natriums wird die erkaltete Reaktionsmasse mit Aether und zerhacktem Eis verrührt und langsam unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; die nun abgehobene ätherische Schicht scheidet beim Stehen den grössten Teil eines schwer löslichen, krystallisirenden Nebenproductes ab und wird davon ab-

filtrirt; dann entzieht man der ätherischen Lösung den Tricarbonsäureester durch dreimaliges Ausschütteln mit je 40 g 20-procentiger Sodalösung und säuert die zuvor mit Aether gewaschene alkalische Lösung wieder mit Schwefelsäure an. Den ausgeschiedenen, gelb oder bräunlich gefärbten Ester habe ich mit Aether aufgenommen, von den sich allmählich abscheidenden letzten Antheilen der krystallinischen Beimengung befreit und durch etwa fünfmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit je 2 g kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung, durch Waschen mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und abermals mit Wasser gereinigt. Endlich wurde die Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; den in einer Ausbeute von 5.5—6.3 g zurückbleibenden, fast ganz farblosen Ester befreite ich von den letzten Spuren des Aethers und der Feuchtigkeit, indem ich bei einer Temperatur von 50° im Vacuum während einer halben Stunde einen trocknen Luftstrom hindurchsaugte. (Präp. II.)

Die Bicarbonatlösung hat ausser den färbenden Verunreinigungen auch einen Theil des Ketonesters aufgenommen und liefert beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether noch 1—2 g eines unreinen Productes.

Das II. Präparat des Acetontricarbonsäureesters war zum Unterschiede von dem Rohproduct genügend rein, um zur Destillation im Vacuum Anwendung zu finden und um beim Schütteln mit Kupferacetatlösung das Kupfersalz in krystallinischem Zustand zu liefern. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses trefflich geeigneten Salzes und Zersetzung desselben mit verdünnter Schwefelsäure konnte ich den Ester farblos und vollkommen rein erhalten (Präparat III); die Isolirung und Trocknung für die Analyse geschah wieder nach der oben gegebenen Vorschrift.

Zur völligen Reinigung des Ketonsäureesters diente endlich die Destillation unter vermindertem Druck, welche indessen auch bei Anwendung hinlänglich reinen Materials nur mit erheblichem Verluste in Folge von Zersetzung ausführbar war. Das Präparat II gab eine nicht unbeträchtliche Quantität Vorlauf, das Präparat III hingegen gar keinen; die Hauptmenge des Esters destillirte constant zwischen 182 und 183° (Quecksilber im Dampf) bei 20 mm Druck als farbloses etwas dickliches Oel. (Präparat IV.) Aus dem bei nur wenig höherer Temperatur übergehenden, aber in Folge der beginnenden Zersetzung gelblich gefärbten, fluorescirenden Nachlauf wurde noch das einheitliche Kupfersalz gewonnen.

Präp. II. 0.2896 g Sbst.: 0.5537 g CO₂, 0.1669 g H₂O.

0.2701 g Sbst.: 0.5170 g CO₂, 0.1597 g H₂O.

Präp. III. 0.3559 g Sbst.: 0.6838 g CO₂, 0.2114 g H₂O.

Präp. IV. 0.1637 g Sbst.: 0.3166 g CO₂, 0.0976 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₇. Ber. C 52.55, H 6.57.

Gef. » 52.14, 52.20, 52.40, 52.75, » 6.40, 6.57, 6.60, 6.62.

Das spezifische Gewicht des destillirten Esters, mit dem Pyknometer bestimmt, beträgt 1.139 ($13^{\circ}/4^{\circ}$), dasjenige des nicht destillirten Präparates II 1.116 ($13^{\circ}/4^{\circ}$).

Der Acetontricarbonsäureester giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv kirschrothe Färbung. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbar und beinahe unlöslich in Wasser, aber beträchtlich löslich in den meisten verdünnten Säuren, z. B. Essigsäure, Schwefelsäure. Er löst sich nicht allein in ätzenden Alkalien und secundären Alkalicarbonaten, sondern zum Unterschied von Acetondicarbonsäureester (und Phloroglucintricarbonsäureester) auch in Bicarbonatlösung, und zwar ohne Entbindung von Kohlensäure. Seine alkoholisch-wässrige Lösung röthet Lakmus. Der Ester ist ferner in Ammoniak und in den wässrigen Lösungen anderer Basen, z. B. Piperidin, löslich; die ammoniakalische Lösung giebt nach dem Wegkochen überschüssiger Base mit Kupferacetat keinen Niederschlag.

Trotz seines stark sauren Charakters lässt sich der Acetontricarbonsäureester nicht in alkoholisch-wässriger Lösung mit Natronlauge titriren; bei zahlreichen Versuchen mit $1/10$ -Normalalkali unter Anwendung von Präparaten verschiedener Herstellung und von Lakmus oder Phenolphthalein als Indicator trat recht langsam Farbumschlag ein und es wurde zu solcher Neutralisation wenig über 80 pCt. der berechneten Alkalimenge verbraucht.

Die Reinheit des Esters lässt sich daran erkennen, dass die alkalischen Lösungen farblos (die des Rohproducts ist intensiv gelb) sind und dass die Sodalösung beim Einleiten von Kohlensäure keine Trübung zeigt.

Von Brom wird der Körper sofort in der Kälte angegriffen unter • Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines gebromten Säureesters; gegen Kaliumpermanganat ist der Ketonsäureester in Sodalösung nicht beständig, er entfärbt das Oxydationsreagens aber nicht sehr rasch. Er ist gegen concentrirte Salpetersäure in der Kälte beständig, löst sich bei gelindem Erwärmen ohne Veränderung darin auf und wird erst im siedenden Wasserbad oder rasch beim Kochen angegriffen.

Der Ester ist mit Wasserdampf flüchtig, aber diese Eigenschaft lässt sich zur Reinigung nicht anwenden, da durch Zersetzung erheblicher Verlust bewirkt wird.

Mit Semicarbazid reagirt der Acetontricarbonsäureester träge, und das langsam in geringer Ausbeute sich abscheidende krystallisirende Product der Einwirkung unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung (gef. C 38.44, H 4.70) stark vom erwarteten Semicarbazon. — Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung giebt der Ester, wenn annähernd rein, eine krystallinische oder sehr rasch erstarrende, ölige Ausscheidung, mit Bleiacetat giebt die alkoholische Lösung eine in der Hitze

Tösliche, flockige Fällung, mit Barytwasser ein schwer lösliches, krystallisirendes Salz; die ätherische Lösung scheidet beim Stehen über festem Kaliumcarbonat ein Kaliumsalz als krystallinische Kruste ab.

Destillat von der Einwirkung des Natriums auf Malonsäureester.

Bei der Condensation des Malonesters unter den oben angegebenen Bedingungen gingen 3.6—3.8 g eines Destillates über, das bei der Rectification in eine zwischen 75 und 80° siedende Hauptfraction und eine geringe Menge (ca. 0.4 g) Malonester zerfiel. Die erstere erwies sich schon durch ihren Geruch und durch das specifische Gewicht, welches bei 10° 0.854 betrug, als ein Gemenge von Essigester und Alkohol. 100 g dieser Fraction des Destillates wurden wiederholt mit kalt gesättigter Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet; ich erhielt nun etwa 40 g reinen Essigester, der bei 77° sott, das specifische Gewicht 0.915 bei 10° und die richtige Zusammensetzung zeigte. Die Chlorcalciumlösung gab beim Destilliren noch etwas Essigester ab und dann eine reichliche Menge Aethylalkohol.

Bei Anwendung von Malonsäuremethylester¹⁾ bestand das Destillat aus Essigsäuremethylester und Holzgeist.

Nebenproduct des Acetontricarbonsäureäthylesters.

Bei der Vorschrift zur Isolirung des neuen Esters habe ich der Beseitigung einer constant auftretenden, festen, gelblich gefärbten Beimengung gedacht, welche je nach der Temperatur bei der Auflösung des Natriums in einer Menge von 0.2—1.3 pCt. des angewandten Malonsäureesters entstand. Diese Substanz ist in siedendem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol und in Aether fast garnicht, ziemlich leicht löslich in Benzol und in Eisessig, unlöslich in Wasser; sie krystallisirt in hellgelben, länglichen, gerundet rechteckigen Blättchen oder in kurzen, gekreuzten Nadelchen und schmilzt bei 177—178°. Die alkoholische Lösung des Körpers, welcher wie der Acetontricarbonsäureester von ätzenden Alkalien, sowie von secundären und auch von primären Alkalicarbonaten gelöst wird, röthet Lakmus und giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Zu Folge den Analysen²⁾ kommt diesem Ester, dessen Constitution noch aufzuklären bleibt, vermuthlich die Formel $C_{18}H_{18}O_{11}$ zu.

¹⁾ Den Acetontricarbonsäuremethylester habe ich in schlechterer Ausbeute als den Aethylester erhalten, als ein dem letzteren sehr ähnliches, farbloses Oel, dessen Reinigung durch mehrere Beimengungen (zwei krystallisirte Nebenproducte kamen zur Analyse) erschwert wird.

²⁾ Für die erste Analyse diente ein ausgefälltes Product, für die zwei folgenden aus Alkohol umkrystallisirte Präparate.

0.1632 g Sbst.: 0.3129 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

0.1910 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

0.2265 g Sbst.: 0.4364 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₁₁. Ber. C 52.68, H 4.39.

Gef. » 52.29, 52.80, 52.54, » 4.52, 4.52, 4.59.

Salze des Acetontricarbonsäureesters.

Das Kupfersalz, ein primäres Salz des Esters, unterscheidet sich sehr deutlich von dem Kupfersalz des Acetondicarbonsäureesters und ist zur Charakterisirung der neuen Verbindung besonders geeignet. Es krystallisirt in feinen, weichen, seidenglänzenden, sternförmig gruppirten, hellgrünen Nadeln und ist in Wasser, sowie in Ligroin fast unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, leicht in Chloroform und Benzol und ziemlich leicht löslich in Aether. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um oder fällt es aus alkoholischer Lösung mit Wasser aus. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser und verliert dieses im Vacuum über Schwefelsäure, wobei es sich zunächst in ein dunkelgrünes Oel verwandelt, um schliesslich wieder krystallinisch zu erstarren; im wasserfreien Zustand ist der Körper äusserst hygroskopisch, beim Stehen an der Luft nimmt er wieder 2 Moleküle Wasser auf. Das krystallwasserhaltige Kupfersalz schmilzt bei 83—85°, das wasserfreie bei 58—60°. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Ester aus dem Salze in Freiheit gesetzt.

Analyse des lufttrocknen Salzes. 0.1542 g Sbst.: 0.0086 g H₂O.

0.2982 g Sbst.: 0.0154 g H₂O.

0.2131 g Sbst.: 0.0257 g CuO.

0.2038 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.1062 g H₂O.

(C₁₂H₁₇O₇)₂Cu. 2H₂O. Ber. C 44.61, H 5.89, Cu 9.85, 2H₂O 5.58.

Gef. » 44.48, » 5.79, » 9.64, » 5.58, 5.16.

Analyse des entwässerten Salzes. 0.1884 g Sbst.: 0.0241 g CuO.

0.1811 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

(C₁₂H₁₇O₇)₂Cu. Ber. C 47.24, H 5.58, Cu 10.43.

Gef. » 46.88, » 5.73, » 10.22.

Alkalisalze. Vereinigt man den Ester mit der molekularen Menge Aetzkali in äthylalkoholischer Lösung, so entsteht keine Ausscheidung und auch auf Zusatz von Aether keine Fällung; das primäre Kalium- (und Natrium-) Salz ist ätherlöslich. Wendet man hingegen auf 1 Molekül Acetontricarbonsäureester 2 und 3 Moleküle Kaliumhydroxyd gelöst in Alkohol, an, so scheiden sich allmählich, rasch auf Zusatz von ziemlich viel Alkohol und etwas Wasser, wohlausgebildete, feine Prismen und Nadeln ab, beim Verdünnen mit Aether dichte krystallinische Fällungen. Die unter oft abgeänderten Bedingungen dargestellten Präparate von schönen und ziemlich luftbeständigen

Kaliumsalzen entsprachen indessen nicht in ihrer Zusammensetzung dem Di- und dem Tri-Kaliumsalz des Esters; es wurde vielmehr gewöhnlich ein anscheinend reines und einheitliches (krystallwasserhaltiges) Salz gewonnen, welches mit Säuren unter gleichzeitiger Entbindung von Kohlensäure¹⁾ den Ester regenerirte und nach dem Trocknen über Schwefelsäure entsprechend der Formel $K_3C_{12}H_{15}O_7 + CO_2 + H_2O$ oder $K_2C_{12}H_{15}O_7 \cdot KHCO_3$ zusammengesetzt zu sein scheint.

0.2296, 0.2004, 0.2828, 0.1984 g Subst.: 0.1352, 0.1150, 0.1664, 0.1132 g K_2SO_4 .
 $C_{12}H_{15}O_7K_2 \cdot KHCO_3$. Ber. K 26.07.

Gef. » 26.44, 25.77, 26.42, 25.62.

Mit Natriumalkoholatlösung giebt der Ester keine Ausscheidung, sondern erst auf Zusatz von Aether flockige, hygroskopische Fällungen, welche zu Folge den Analysen Gemenge sind.

Das beschriebene Kaliumsalz giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum dichte, flockige Fällungen, löslich in viel Wasser, mit Kupfersulfat nur in ganz concentrirter Lösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Wasser, Alkohol oder überschüssigem Fällungsmittel leicht löst, mit Mercuronitrat einen sich sofort dunkelfärbenden zersetzlichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid bei gelindem Erwärmen eine weisse, krystallinische Ausscheidung.

Silbersalz. Das erwähnte Kaliumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen, wenig lichtempfindlichen Niederschlag, welcher in Wasser beträchtlich löslich ist. Die Analyse, für welche das Salz unter Verlust der Hauptmenge aus verdünnter Lösung abgeschieden²⁾ und allerdings nicht ganz frei von Silbercarbonat erhalten wurde, ergab zwar keine guten Resultate, machte es aber immerhin sehr wahrscheinlich, dass das tertiäre Silbersalz des Acetontricarbonsäureesters vorlag. Das Silbersalz zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung des Metalls, es regenerirt mit verdünnter Salpetersäure den Ester und setzt sich mit Jodmethyl in der Kälte vollständig um.

0.1607 g Subst.: 0.0890 g Ag.

0.2156 g Subst.: 0.1220 g Ag.

$C_{12}H_{15}O_7Ag_3$. Ber. Ag 54.44. Gef. Ag 55.38, 56.59.

Bildung des Acetondicarbonsäureäthylesters.

Bevor ich den Tricarbonsäureester in ganz reinem Zustand erhalten hatte, versuchte ich wiederholt, das (oben als Präparat I bezeichnete) Rohproduct durch Destillation unter vermindertem Druck

¹⁾ Der Gehalt an Kohlensäure bezw. Carbonat rührt wohl von partieller Ketonspaltung her.

²⁾ Das Salz wurde mit einem kleinen Theile der zur Zersetzung ausreichenden Menge verdünnter Salpetersäure gewaschen.

zu reinigen; dabei zersetzte sich dasselbe indessen unter heftigem Schäumen und starker Gasentwicklung grösstentheils. Die Hauptmenge des zwischen 145 und 150° bei 20 mm Druck übergehenden Zersetzungsproductes (11 g aus 25 g Acetontricarbonsäureester) zeigte alle charakteristischen Eigenschaften und bei nochmaliger Destillation unter einem Druck von 13 mm den Siedepunkt 140° des Acetondicarbonsäureesters. Zur sicheren Identificirung wurde der Ester in das Kupfersalz verwandelt, welches bei 144—145° schmolz und dessen Merkmale übereinstimmten mit den Angaben von H. v. Pechmann und M. Dünschmann¹⁾:

0.2721 g Sbst.: 0.0471 g CuO.

$(C_9H_{13}O_5)_2Cu$. Ber. Cu 13.66. Gef. Cu 13.83.

Der Acetondicarbonsäureester entsteht durch partielle Verseifung und Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure aus dem Condensationsproduct des Malonesters; es ist somit wohl verständlich, dass ich auch durch Eindampfen der ätherischen Lösung des Mononatriumsalzes und Destillation des syrupösen Rückstandes unter vermindertem Druck in guter Ausbeute den Dicarbonsäureester aus dem Tricarbonsäureester des Acetons gewinnen konnte.

Säure- und Keton-Spaltung des Acetontricarbonsäureesters.

Wässrige Alkalien vereifen in der Kälte langsam den Ester, aber es gelang nicht, die entsprechende Ketonsäure zu isoliren; vielmehr entstand fast quantitativ Malonsäure durch die Säurespaltung unter Aufnahme eines Moleküls Wasser.

Löst man den Ester in der 4 Molekülen Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge Normalalkalilauge auf, so ist die Verseifung bei Zimmertemperatur erst nach etwa einer Woche beendet, sodass bei einer Probe Zusatz von Schwefelsäure keine Trübung mehr bewirkt. Die angesäuerte und von etwas Harz abfiltrirte Lösung wird nun mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Essigester oftmals extrahirt; beim Verdunsten des Lösungsmittels in der Kälte bleibt reine Malonsäure in Krystallen vom Schmp. 134° zurück. Bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Aetzkali blieb ein Theil des Esters unverändert, aber auch in diesem Falle zeigte das Ausbleiben der Eisenchloridreaction, dass der Malonsäure gar keine Ketonsäure beigemischt war. Dasselbe Ergebniss erhielt ich beim Verseifen mit einer wässrigen Lösung von Piperidin.

Es verdient bemerkt zu werden, dass sich der Acetontricarbonsäureester in diesem Verhalten von dem Dicarbonsäureester unterscheidet; ich habe mich davon überzeugt, dass letzterer durch Normalalkalilauge in der Kälte schon in 24 Stunden, also viel rascher und unter reichlicher Bildung der Acetondicarbonsäure vom Schmp.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 176.

135°, verseift wird, welche durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit viel Essigester und vorsichtiges Verdunsten des Lösungsmittels leicht isolirt werden kann.

Beim Kochen mit mässig concentrirten Mineralsäuren entsteht durch Ketonspaltung des Acetontricarbonsäureester Aceton, welches ich ebenso isolirte, wie v. Pechmann¹⁾ es bei der Spaltung des Acetondicarbonsäureesters angiebt. Zur Identificirung führte ich das Keton in Dibenzalaceton, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 112°, über.

Ueberführung in Phloroglucintricarbonsäureester.

Molekulare Mengen von Acetontricarbonsäureester und Malonester versetzte ich in absolut ätherischer Lösung mit alkoholfreiem Natriumäthylat (3 Mol.); nach kurzem Erwärmen im Wasserbad destillirte ich den Aether ab und liess dann die Temperatur bis 145° steigen. Die feste Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und aus der filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure der Phloroglucintricarbonsäureester ausgefällt in einer Ausbeute, welche die Hälfte der Theorie ein wenig überstieg und deren Betrag die Entstehung aus dem angewandten Malonsäureester allein völlig ausschloss. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete das Phloroglucinderivat hellgelbe Prismen vom Schmp. 105—106° und zeigte die von A. v. Baeyer (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

192. V. Hanzlik und Al. Bianchi: Ueber einige Derivate des *p*-Toluylaldehydes.

(Eingegangen am 28. April.)

Von den Derivaten des *p*-Toluylaldehydes sind im Vergleiche zu jenen des Benzaldehydes, bis heute noch wenige bekannt²⁾, obschon dieser bereits von Cannizzaro³⁾, Grimaux und Lauth⁴⁾ dargestellt worden ist, und heute so viele Methoden zu seiner Darstellung dienen, wie z. B. jene von Bornemann und die besonders einfache und sinnreiche von Gattermann. Im Besitze einer grösseren Menge dieses Aldehydes, haben wir uns vorgenommen, an ihm alle, bis jetzt bekannten, Aldehydcondensationen zu realisiren, beginnend mit den einfachsten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 261, 164.

²⁾ Stierlin, diese Berichte 22, 380; Kröber, diese Berichte 23, 1033; v. Miller und Rohde, diese Berichte 23, 1897; Wörner, diese Berichte 29, 152; Fiquet, Ann. chim. phys. [6] 29, 429; Rügheimer, Ann. d. Chem. 280, 36; Bouveault, Compt. rend. 122, 999.

³⁾ Ann. d. Chem. 124, 254.

⁴⁾ Bl. 7, 233.