

2. Eine gleich zusammengesetzte Lösung, mit 6 ccm ätherischer Salzsäure versetzt. Nach ca. einer Stunde deutlich gelb; nach 12 Stunden reichliche Abscheidung der feinen Warzen. Nach 8 Tagen verwandelt in einzelne, in die Flüssigkeit ragende Prismen.

3. 1.5 g Hydrochlorid und 3 g Quecksilberchlorid (= 2 Mol.), gelöst in 150 ccm Aether. Je 25 ccm der farblosen Lösung versetzt mit wechselnden Mengen ätherischer Salzsäure:

a) Ohne Zusatz: Erst nach 14-tägigem Stehen bei Sommer-temperatur Gelbfärbung zu bemerken.

b) Ein Tropfen: Erst nach ca. 6 Stunden deutliche, schwach gelbliche Tönung. Nach 24 Stunden gelb. Erst nach 5 Tagen noch sehr unvollständige Abscheidung der Doppelverbindung.

c) 0.1 ccm: nach 5—10 Min. deutlich gelblich. Nach 20 Stunden Beginn der Krystallisation, die erst nach 48 Stunden beendet ist.

d) 0.5 ccm: sofort deutlich gelblich. Schon nach 2 Stunden Beginn der Krystallisation, die nach 20 Stunden beendet erscheint.

e) 1 ccm: schon nach 5 Min. intensiv gelb, nach 2 Stunden reichlich rothe Warzen.

Der anfängliche Unterschied in der Farbe der Lösungen ist deutlich zu sehen; nach beendeter Krystallisation sind alle Laugen gleich hell-gelblich gefärbt.

Strassburg i. E. Chemisches Laboratorium der Universität.

499. F. Straus: Ueber symm. Ketopentadien-dicarbonsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Die Darstellung dieser Ester von der Formel



wurde von dem in der vorangehenden Arbeit erörterten, theoretischen Gesichtspunkt aus versucht. Als Ausgangsmaterial diente die zu Grunde liegende gesättigte Säure, die nach Volhard's Vorschrift¹⁾ leicht erhältliche Aceton-diessigsäure. Bereits Volhard giebt an²⁾, durch Bromirung und nachherige Bromwasserstoffabspaltung eine doppelt ungesättigte Säure erhalten zu haben, ohne dass sich auch späterhin nähere Angaben finden. Ich ging von den Estern der Acetondiessigsäure aus; sowohl in den Methyl- wie in den Aethyl-Ester treten in Chloroform-

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 206.

²⁾ Ann. d. Chem. 253, 239.

lösung in der Kälte 2 Atome Brom ein, nach analogen Erfahrungen bei der Lävulinsäure¹⁾ wohl in die beiden α -Stellen zur Ketongruppe.
 $\text{ROOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$.

Die gut krystallisirenden Dibromester spalten mit Chinolin — Alkalien sind wegen der Empfindlichkeit der entstehenden Körper unbrauchbar — leicht 2 Moleküle Bromwasserstoff ab. Die entstehenden ungesättigten Ester sind prachtvolle, leuchtend gelb gefärbte Verbindungen; sie addiren unter Entfärbung 4 Atome Brom. Wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Methylesters eignete sich nur der Aethylester für die Untersuchung der Halogenwasserstoffaddition. Er nimmt in festem Zustand, wie in den verschiedensten Lösungsmitteln unter Entfärbung 2 Moleküle Salzsäure auf; es entsteht ein Gemisch von Dichloracetondiessigsäureestern, die gegen Alkohol beständig sind und erst beim Erwärmen mit Chinolin den ungesättigten Ester regeneriren. Ebenso verläuft diese Addition bei Gegenwart von Quecksilberchlorid. Aetherische Eisenchloridlösung fällt bei längerem Stehen den Ester theilweise; es beruht dies offenbar auf einer tieferen Zersetzung, da das ausfallende Oel bei der Zersetzung mit Wasser keinen unveränderten Ester abscheidet. Den gefärbten Hydrochloriden des Dibenzalacetons an die Seite zu stellende Erscheinungen treten also nicht auf. Höchst eigenthümlich ist eine deutliche, grüne Fluorescenz, welche die Salzsäureadditionsprodukte in Lösung und als Schmelzfluss zeigen. Auch der gelbe Ester selbst scheint eine bei der Eigenfarbe wenig hervortretende Fluorescenz zu besitzen.

Der Methylester unterscheidet sich auffallend von dem Aethylester durch seine grosse Lichtempfindlichkeit; schon nach kurzer Beleuchtung verwandelt er sich in einen weissen Körper gleicher Zusammensetzung, offenbar ein Polymeres, da Brom nicht mehr addirt wird, sondern substituiren wirkt.

Gegen Alkalien sind beide Ester sehr unbeständig; sie werden zu braunen Flüssigkeiten gelöst, die beim Ansäuern amorphe Producte geben. Ob es sich, wie eine gewisse Analogie mit dem Chinon vermuten lässt, hier gleichfalls um oxydative Vorgänge handelt, muss die spätere Untersuchung zeigen. Die Verseifung des Aethylesters gelang schliesslich mit concentrirter Schwefelsäure. Die entstehende Säure ist weit schwächer gefärbt als ihre Ester, ein schöner Beweis auf dem Gebiet der Farbe für die von Thiele²⁾ geäusserte Ansicht, dass bei der Nachbarschaft eines sehr leicht beweglichen Wasserstoffatoms die Aussenwirkung der Carbonylgruppe sich vorwiegend auf dieses überträgt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 233; diese Berichte 17, 2285 [1884].

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 116.

Die eingehende Untersuchung dieser Körper und ihrer Additionsproducte habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Muffat in Angriff genommen.

Experimentelles.

Dibrom-acetondiessigsäure-dimethylester.

50 g Acetondiessigsäuredimethylester werden in 150 ccm alkohol-freiem Chloroform gelöst und etwas Brom zugegeben. Sobald die Bromfarbe bei Zimmertemperatur verschwunden ist, kühlte man rasch in einer Kältemischung und bromirt unter Verwendung eines Frankenstein'schen Rührers mit 25 ccm Brom, in 50 ccm Chloroform gelöst. Die Entfärbung erfolgt momentan. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms im Vacuum hinterbleibende ölige Rückstand wird in wenig heissem Methylalkohol gelöst. Weisse Prismen (60 g); Schmp. 58° nach nochmaligem Krystallisiren aus Methylalkohol. Die Mutterlauge enthält daneben noch einen zweiten, ölichen Ester, wohl ein Stereo-isomeres.

0.2665 g Sbst.: 0.2782 g AgBr.

$C_9H_{10}O_5Br_2$. Ber. Br 44.45. Gef. Br 44.42.

Dimethylester der Ketopentadien-dicarbonsäure.

20 g Dibromester werden mit dem gleichen Gewicht Chinolin im Oelbade auf etwa 50° angewärmt. Sobald beginnende Krystallabscheidung die Reaction anzeigt, wird mit kaltem Wasser gekühlt; die Reaction geht unter Wärmeentwickelung zu Ende. Der nach dem Erkalten vollkommen erstarrte Kuchen wird mit überschüssiger, ver-dünnter Schwefelsäure zerrieben und der sehr feinpulvrig Ester, vor Licht geschützt, getrocknet. Gelbe Blätter aus Essigester, in der Hitze ziemlich leicht löslich. Schmp. 169--169.5°. Ausbeute: 70--75 pCt. der Theorie.

0.1658 g Sbst.: 0.3301 g CO_2 , 0.0779 g H_2O .

$C_9H_{10}O_5$. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.30, » 5.22.

Mit concentrirter Schwefelsäure, Eisessig-Bromwasserstoff und gas-förmiger Salzsäure tritt eine Färbung nicht ein.

Tetrabromid: 2 g Ester werden in 100 ccm Chloroform heiss gelöst und möglichst fein zur Abscheidung gebracht. Momentane Entfärbung von Brom findet nicht statt. Giebt man aber die für 4 Atome berechnete Menge (1.2 ccm) auf einmal zu, so geht nach einigem Stehen unter Entfärbung alles in Lösung. Wird der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibende Rückstand in Essigester gelöst,

so krystallisiren feine, farblose Nadeln. Schmp. 207° unter Zersetzung. In der Lauge ist ein zweites Bromid enthalten.

0.2433 g Sbst.: 0.3547 g Ag Br.

$C_9H_{10}O_5Br_4$. Ber. Br 61.78. Gef. Br 62.04.

Veränderung im Licht: Wird fein zerriebener gelber Ester dem Sonnenlicht ausgesetzt, so färbt er sich nach kurzer Zeit oberflächlich weiss. Bei öfterem Umrühren und Zerreiben ist die Umwandlung in wenigen Stunden beendet. Farblose Krystalle aus Essigester, auch in der Hitze sehr schwer löslich. Schmp. 240—241° unter Zersetzung.

0.1597 g Sbst.: 0.3185 g CO_2 , 0.0763 g H_2O .

$C_9H_{10}O_5$. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 54.39, » 5.30.

Die Umwandlung vollzieht sich auch in den verschiedensten Lösungsmitteln. Bei der Bromirung unter den oben angeführten Bedingungen findet sehr langsamer Verbrauch des Broms unter starker Bromwasserstoffentwicklung statt.

Dibrom-acetondiessigsäure-diäthylester.

Die Bromirung des Aethylesters (Sdp. 171—172°, $p = 12\frac{1}{2}$ mm) erfolgte genau nach der für das Methylderivat gegebenen Vorschrift. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende ölige Rückstand wird in viel niedrig siedenden Petroläther gegossen; ein Theil des Esters scheidet sich krystallisiert ab. Farblose, oft radial angeordnete Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 48.5—49°.

0.1902 g Sbst.: 0.1840 g Ag Br. — 0.1658 g Sbst.: 0.2072 g CO_2 , 0.0655 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_5Br_2$. Ber. C 34.02, H 4.12, Br 41.23.

Gef. » 34.08, » 4.39, » 41.17.

Die Lauge enthält grosse Mengen eines ölichen Esters, der gegen Chinolin sich vollkommen gleich verhält.

Diäthylester der Ketopentadien-dicarbonsäure.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff verläuft weniger glatt als bei dem Methylderivat und muss noch ausgearbeitet werden.

80 g roher Dibromester werden mit 60 g Chinolin und 150 ccm absolutem Alkohol 1½ Stunden gekocht. Die dunkelbraungelbe Lösung wird gekühlt und mit 150 ccm Wasser gefällt. Die bald erstarrende Fällung krystallisiert, nachdem anhaftendes Oel durch Abpressen entfernt ist, aus Alkohol bei starkem Abkühlen in prachtvoll gelben Prismen. Ausbeute: 50 pCt. an umkrystall. Product. Schmp. 49.5—50°.

0.1893 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2884 g Sbst.: 14.17 g C₆H₆, 0.4740 g. — 0.5738 g Sbst.: 0.8990 g.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.40, H 6.19, M 226.

Gef. » 58.28, » 5.91, » 210, 220, K 49.00.

Tetrabromid: 2 g Ester werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der für 4 Atome berechneten Brommenge versetzt. Meist tritt keine momentane Entfärbung ein. Nach einem Stehen ist das Brom verbraucht, und es haben sich reichlich Krystalle abgeschieden. Harte, farblose Nadeln aus Chloroform. Schmp. 171—172°. Die Schwefelkohlenstofflauge enthält ein zweites Bromid.

0.2615 g Sbst.: 0.3636 g Ag Br.

C₁₁H₁₄O₅Br₂. Ber. Br 58.60. Gef. Br 59.17.

Verseifung: Mit Aetzalkalien, auch Soda, giebt der Ester tiefbraune Lösungen. Die Verseifung gelingt mit Säuren. 5 g Ester werden mit 30 ccm 75-proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; der Ester löst sich ohne Vertiefung der Farbe; nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines schwach gelblichen Pulvers. Hellbräunlichgelbe Blätter aus Wasser. Schmp. über 230° unter stürmischer Zersetzung (schon ab 200° beginnende Zersetzung). Die Säure bedarf noch eingehender Untersuchung.

0.2201 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₇H₆O₅. Ber. C 49.41, H 3.53.

[Gef. » 49.93, » 3.90.

Verhalten gegen Salzsäuregas.

1. Wird fein gepulverter Ester unter Kühlung in einer Kältemischung mit trockner Salzsäure behandelt, so verflüssigt er sich zu einem schwach gelblichen, stark grün fluorescirenden Oel, das bald zu feinen Nadelchen erstarrt. Schmp. 30—60°, der Schmelzfluss fluorescirt grün.

2. In die Lösung von 3 g Ester in 75 ccm absolutem Aether wird unter Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit ist die Lösung fast farblos und zeigt starke grüne Fluorescenz; weiteres Einleiten bedingt keine Veränderung. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels im Vacuum hinterbleibende feste Rückstand zeigt den Schmp. 35—60°. Der Schmelzfluss fluorescirt. Die Präparate der beiden Versuche wurden vereinigt und zwei Mal aus Alkohol kry stallisiert. Weisse Nadelchen, Schmp. 60—75°; die Fluorescenz der Schmelze ist noch vorhanden.

0.1882 g Sbst.: 0.1811 g AgCl.

C₁₁H₁₆O₅Cl₂. Ber. Cl 23.74. Gef. Cl 23.81.

Ganz analog verläuft die Einwirkung der Salzsäure auf eine Lösung des Esters in trocknem Benzol. Der einmal aus Alkohol um

krystallisierte Rückstand wurde analysirt. Schmp. 50--70° (Rohprodukt 35--65°); der Schmelzfluss fluorescirt grün.

0.2714 g Sbst.: 0.2625 g AgCl.

$C_{11}H_{16}O_5Cl_2$. Ber. Cl 23.74. Gef. Cl 23.93.

1 g des in Aether dargestellten Products wurde mit 1 g Chinolin 10 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt und das Product, wie oben für den ungesättigten Methylester beschrieben, aufgearbeitet. Es resultirten 0.55 g umkrystallisirter Ketopentadiendicarbonsäureäthylester. (Schmp. 49--50°, Mischprobe.)

Wird die Lösung von 3 g Quecksilberchlorid (= mehr als zwei Mol.-Gew.) und 1 g ungesättigtem Ester in 100 ccm Aether mit 50 ccm ätherischer Salzsäure versetzt, so tritt rasch Entfärbung ein, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Nach Entfernung des Quecksilbers mit Kochsalzlösung hinterlässt der Aether beim Abdestilliren ein schwach gelbliches, grün fluorescirendes Oel, das äusserlich vollkommen den bei den anderen Versuchen erhaltenen Reactionsproducten gleicht und beim Stehen zu weissen Nadelchen erstarrt.

Verhalten gegen Eisenchlorid: 2 g gelber Ester, in 30 ccm Aether gelöst, werden mit überschüssiger, ätherischer Eisenchloridlösung versetzt. Die anfangs klare Lösung scheidet beim Stehen ein dickes, braunes Oel ab. Aus der überstehenden, ätherischen Schicht konnten nach 3 × 24 Stunden 1.3 g gelber Ester unverändert wieder gewonnen werden. Das braune Oel gab nach der Zerlegung mit Wasser an Aether wenig eines nicht krystallisirenden, dunkelbraunen Oels ab; offenbar findet durch Eisenchlorid eine Veränderung des Esters statt.

Strassburg i/E. Chem. Laboratorium der Universität.

500. A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas:
Die Milch der *Castilloa elastica*.

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Vor einiger Zeit hat C. O. Weber¹⁾ Mittheilungen gemacht über die Kautschukmilch der *Castilloa elastica*, und zwar theilt er folgende Resultate mit: Bei Untersuchung der Kautschukmilch unter dem Mikroskop zeigte sich nun die interessante Thatsache, dass die in derselben schwebenden Kugelchen von einer äusserst dünnen Eiweisshülle umgeben sind, dass diese Hülle aber nicht Kautschuk, wie wir den-

¹⁾ Diese Berichte 36, 3108 [1903].