

Weise mit Na-Äthylat zersetzt und weiterverarbeitet. Der Schmp. der so erhaltenen Iso-lithobiliansäure lag nach 2-maligem Umlustrallisieren aus Eisessig erst bei etwa 253°. Sie lieferte aber bei der Veresterung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung ohne weiteres die charakteristischen Blättchen des Iso-lithobiliansäure-trimethylesters vom richtigen Schmp. 103—104° und kann mit seiner Hilfe leicht völlig gereinigt werden.

**365. W. Dieckmann und Adolf Wittmann: Über die Beziehungen zwischen den dimeren Ketenen und dem 1,3-Cyclobutandion und seinen Derivaten.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 18. August 1922.)

Die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester und ebenso eine Reihe anderer dimerer Ketene sind nach G. Schroeter<sup>1)</sup> nicht als unitäre Valenzverbindungen, Cyclobutandion-Derivate, sondern als »Polymoleküle« oder Moleküllaggregate aufzufassen, in denen die Einzelmoleküle der monomeren Ketene nicht durch Atomvalenzen (Haupt- oder Nebenvalenzen), sondern durch andersartige Valenzkräfte, »Molekularvalenzen«, zusammengehalten werden. Schroeter hat diese Auffassung auch gegenüber den gegen sie von Staudinger<sup>2)</sup> erhobenen Einwänden, die er als unbegründet zurückweist, aufrecht erhalten.

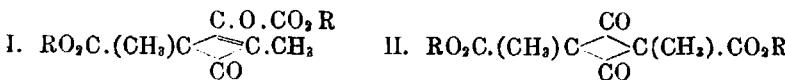
Bei dem großen valenzchemischen Interesse, das der Frage zukommt, ob in den dimeren Ketenen und den isomeren unitären Cyclobutandion-Derivaten ein Fall solcher »Valenzisomerie« vorliegt, schien eine weitere Prüfung der von Schroeter vertretenen Auffassung erwünscht.

Schroeter<sup>3)</sup> geht von der mit Sicherheit festgestellten Tatsache aus, daß die durch Einwirkung von Chlor-kohlensäureestern auf die Dialkylcyclobutandion-monocarbonsäureester entstehenden Carbalkoxylderivate verschieden sind von den dimeren Alkyl-keten-carbonsäureestern, die durch Polymerisierung der monomolekularen Alkyl-keten-carbonsäureester entstehen. Er verwirft die Annahme, daß in den Carbalkoxylderivaten O-Derivate der Dialkylcyclobutandion-monocarbonsäureester (I.) vorliegen, da sich ihr Verhalten gegen Brom<sup>4)</sup> mit dieser Auffassung nicht zwanglos

<sup>1)</sup> B. 49, 2697 [1916]; 53, 1917 [1920].      <sup>2)</sup> B. 53, 1073, 1085 [1920].

<sup>3)</sup> B. 49, 2702 [1916].      <sup>4)</sup> B. 49, 2702, 2730 [1916]; 53, 1923 [1920].

in Einklang bringen läßt, und sieht ihre Auffassung als C-Derivate, d. h. Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester (II.), als bewiesen an.



Wenn diese Auffassung der Carbalkoxylderivate sich als richtig erweist, können die von ihnen zweifellos verschiedenen dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester nicht Cyclobutandionderivate sein und müssen nach Schroeter als Polymoleküle aufgefaßt werden.

Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung drängen sich schon auf Grund der allgemeinen Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf der Acylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen auf, wie wir sie vor allem den schönen und umfassenden Arbeiten L. Claisens<sup>1)</sup> verdanken. Nach diesen Erfahrungen führt die Einwirkung von Chlor-kohlensäureestern auf die Natriumsalze von 1,3-Diketonen und  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern vorwiegend zu O-Derivaten, selbst in den Fällen, in denen die Acylierung mit anderen Säurechloriden C-Derivate ergibt. Ferner führt die Einwirkung von Säurechloriden auf 1,3-Dicarbonylverbindungen in Pyridinlösung — die »Pyridin-Methode« — ganz allgemein zu O-Acylderivaten. Als O-Derivate sind daher auch die von Schroeter<sup>2)</sup> erhaltenen Carbalkoxylierungsprodukte der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester aufzufassen, zumal sie auch nach der »Pyridin-Methode« entstehen.

Zu der gleichen Auffassung führt auch das Verhalten der Carbalkoxylderivate gegen Natriumalkoholat. Nach Schroeter<sup>3)</sup> werden sie durch Natriumalkoholat glatt unter Abspaltung einer Carbalkoxylgruppe und Rückbildung der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonester gespalten. Diese Spaltung entspricht vollkommen der bei anderen O-Carbalkoxyderivaten allgemein beobachteten<sup>4)</sup>, läßt sich aber entgegen Schroeters Ansicht<sup>5)</sup> nicht mit dem Vorliegen von C-Carbalkoxyderivaten in Einklang bringen, da alle Analoga solcher C-Derivate z. B. die Acyl-malonester und Diacyl-

<sup>1)</sup> vergl. Claisen, B. 25, 1767 [1892]; Claisen und Hori, B. 25, 1774 [1892]; Michael, Am. 14, 487, 511 [1892]; Über die »Pyridin-Methode«: Claisen, A. 291, 106 [1896]; 297, 2 Anm. [1897]; Claisen und Haase, B. 33 1244 [1900].

<sup>2)</sup> B. 49, 2726 [1916].

<sup>3)</sup> B. 49, 2702, 2727 [1916].

<sup>4)</sup> Claisen, B. 25, 1770 [1892]; Michael, Am. 14, 510 [1892].

<sup>5)</sup> B. 49, 2702 [1916].

essigester und ihre  $\alpha$ -Alkylderivate<sup>1)</sup> unter der Einwirkung von Natriumalkoholat ausnahmslos eine Acylgruppe, nie aber eine Carbalkoxylgruppe abspalten<sup>2)</sup>.

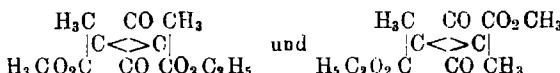
So überzeugend diese Analogieschlüsse für die Auffassung der Carbalkoxylierungsprodukte als *O*-Carbalkoxylderivate sprechen, erschien doch — besonders im Hinblick auf die mannigfachen Unregelmäßigkeiten, die bei der Acylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachtet worden sind — ein von diesen Analogieschlüssen unabhängiger Beweis für diese Auffassung erwünscht. Ein solcher konnte auf Grund folgender Überlegung erbracht werden:

Wird einerseits der Methylester der Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäure mit Chlor-kohlensäure-äthylester, andererseits der Äthylester derselben Säure mit Chlor-kohlensäure-methylester umgesetzt, so müßten die resultierenden Carbalkoxylderivate für den Fall von *C*-Carbalkoxylierung untereinander identisch<sup>3)</sup>, für den Fall der *O*-Carbalkoxy-

<sup>1)</sup> James, A. 226, 217 [1884]; Elion, R. 3, 265 [1884]; Michael, J. pr. [2] 37, 475 [1888]; Am. 14, 510 [1892]; Bouveault und Bongert, C. r. 132, 701 [1901].

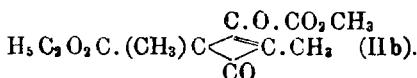
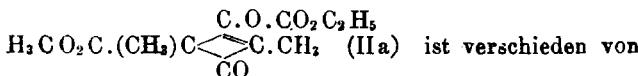
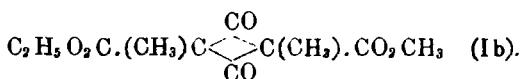
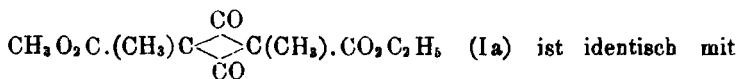
<sup>2)</sup> In ihrer Beweiskraft weiter gestützt wurden diese Schlußfolgerungen durch das noch nicht abgeschlossene Studium der gleichen Reaktionen am 2-Methyl-1,3-diketo-hydriden,  $C_6H_4\begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ CO \end{matrix}CH.CH_3$ , das den Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureestern analog konstituiert ist (W. Wislicenus, A. 252, 84 [1809]). Sein Natriumsalz (das sich nach Hantzsch, A. 392, 302 [1912], mit Benzoylchlorid vorwiegend unter Bildung des *C*-Benzoylderivates umsetzt), liefert mit Chlor-kohlensäureester vorwiegend *O*-Carbalkoxyderivat (neben geringen Mengen *O*-Derivat), gibt aber nach der Pyridin-Methode ausschließlich *O*-Derivat. Von Natriumalkoholat wird das *O*-Carbalkoxyderivat unter Abspaltung der Carbalkoxylgruppe in Methyl-diketo-hydriden zurückgespalten, während das *C*-Derivat, das mit dem aus Diketo-hydriden-carbonsäureester durch Methylierung gewinnbaren Methyl-diketo-hydriden-carbonsäureester identisch ist, von Natriumalkoholat der Erwartung gemäß nicht unter Bildung von Methyl-diketo-hydriden, sondern unter Aufspaltung des Ringes gespalten wird.

<sup>3)</sup> Bei Annahme von *C*-Carbalkoxylierung ließe sich die Verschiedenheit der auf den beiden Wegen gewonnenen Carbalkoxylderivate stereochemisch deuten. Es wäre rein formell nicht ausgeschlossen, wenn auch sehr unwahrscheinlich, daß die Carbalkoxylderivate die *cis-trans*-Isomeren



darstellen. Abgesehen von den dieser Auffassung als *C*-Derivaten widersprechenden Spaltungserscheinungen unter der Einwirkung von Natriumalkoholat (s. unten), würde diese Formulierung keine irgend plausible Er-

lierung dagegen isomer und voneinander verschieden sein, wie aus den Formelbildern ersichtlich:



Der Versuch hat zugunsten der *O*-Carbalkoxyl-Formeln entschieden: Die auf den beiden verschiedenen Wegen gewonnenen Carbalkoxylderivate haben sich als in Eigenschaften und Verhalten verschieden voneinander erwiesen. Der Ester IIa ist eine gut krystallisierende, feste Substanz, während der Ester IIb ein nicht erstarrendes Öl darstellt.

Bei der Spaltung mit Natriumalkoholat liefern die Isomeren die zu ihrer Darstellung angewandten Ester der Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäure, d. h. IIa den Methylester, IIb den Äthylester zurück und es ist auf das Ergebnis der Spaltung ohne Einfluß, ob sie mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung oder mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt wird. Diese Versuche verdanken ihre Durchführbarkeit und Beweiskraft dem günstigen Umstand, daß eine Umesterung durch den bei der Spaltung angewandten Alkohol, wie sie nach den Erfahrungen bei den Estern anderer Säuren zu erwarten und zu befürchten war, nicht eintrat. Durch besondere Versuche haben wir uns überzeugt, daß bei den Dialkyl-cyclobutandion-monocarbon-säureestern die Umesterung auch unter der Einwirkung von überschüssigem Natriumalkoholat ausbleibt oder doch außerordentlich langsam verläuft — ein Umstand, der vermutlich ebenso wie

---

klärung für die Tatsache geben, daß in allen Fällen bei der Spaltung mit Natrium-methylat oder -äthylat die durch Chlor-kohlensäureester neu eingeführte Carbalkoxylgruppe wieder herausgespalten und die als Ausgangsmaterial angewandten Ester (Methyl- resp. Äthylester) der Monocarbon-säure zurück erhalten werden.

der außerordentlich langsame Verlauf der Verseifung mit der Salzbildung der Ester im Zusammenhang sieht<sup>1)</sup>.

Wie die Analogieschlüsse aus Bildung und Verhalten der Carbalkoxylderivate führt auch diese Versuchsreihe zu der Folgerung, daß in ihnen *O*-Carbalkoxyl-Derivate der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester, nicht aber Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester vorliegen. Ihre Verschiedenheit von den dimeren Alkyl-keten-carbonsäureestern kann also nicht als Argument gegen die Auffassung der dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester als unitäre Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester gelten.

Als weiteres Argument gegen die Auffassung der dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester als unitäre Cyclobutandionederivate betrachtet Schroeter<sup>2)</sup> die von ihm festgestellte Tatsache, daß die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester in alkoholischer Lösung durch Spuren von Natriumalkoholat unter Bildung von 2 Mol. Alkyl-malonsäureester katalytisch gespalten werden. Wir haben nun festgestellt, daß sich die gleiche katalytische Spaltbarkeit durch Natriumalkoholat bei den acyclischen Analogen der Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester, z. B. den Acetyl-alkyl-malonsäureestern und den  $\alpha, \alpha$ -Diacyl- $\alpha$ -methyl-essigestern, also bei zweifellos unitären Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{---CO---CO}_2\text{R}$  wiederfindet. Alle diese Verbindungen sind ebenso wie die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester gegen Alkohol auch beim Kochen beständig, werden aber auf Zusatz von Spuren Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung unter Selbsterwärmung katalytisch gespalten<sup>3)</sup>. Diese Spal-

<sup>1)</sup> Ein ganz analoges Verhalten haben wir beim Phenyl-hydroxyresorcinsäureester wiedergefunden. Ein Parallelismus in Verseifbarkeit und Umesterung tritt nach früheren Beobachtungen des einen von uns auch darin hervor, daß der leicht verseifbare Dimethyl-acetessigester schnelle Umesterung erfährt, während die Umesterung bei dem schwer verseifbaren Diäthyl-acetessigester nur sehr langsam erfolgt. (Näheres siehe im Versuchsteil.)

<sup>2)</sup> B. 49, 2705 [1916].

<sup>3)</sup> Diese katalytische Spaltbarkeit ist nicht überraschend, da nach früheren Beobachtungen des einen von uns (Dieckmann, B. 38, 2670 [1900]), auch Dialkyl-acetessigester und analoge Verbindungen mit der Atomgruppierung  $\text{CO---CR}_2\text{---CO}$  durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung katalytisch gespalten werden. Daß die Anhäufung von Acylgruppen die Spaltbarkeit erhöht, zeigt sich darin, daß die katalytische Spaltung der Verbindungen vom Typus  $(\text{R.CO})_2\text{CR.CO}_2\text{R}$  schon ohne äußere Wärmezufuhr in kürzester Zeit vollständig ist, während sie bei den Dialkyl-

tung erfolgt, wie im Gegensatz zu Schroeters Annahme<sup>1)</sup> hervorzuheben ist, stets unter Abspaltung einer Acylgruppe, in keinem Fall unter Abspaltung einer Carbalkoxylgruppe.

Da die Konstitution des nach James<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-Methyl-acetessigmethylester gewonnenen »Acetyl-methyl-acetessigmethylester« noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist und da in ihm möglicherweise nicht ein *C*-Acetyl-, sondern ein *O*-Acetyl-derivat des Methyl-acetessigesters oder auch ein Gemisch beider Acetyl-derivate vorliegt<sup>3)</sup>, worüber die spektrochemische Untersuchung Aufschluß zu geben verspricht, war es erwünscht, einen zweifellosen *C*-Diacyl-alkyl-essigester zur Untersuchung auf katalytische Spaltbarkeit heranzuziehen. Als solcher hat sich der durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natrium-Methyl-acetessigmethylester erhaltene Benzoyl-methyl-acetessigmethylester erwiesen, der infolge seiner Krystallisierbarkeit in reiner Form erhalten werden konnte. Bei der Einwirkung von Natrium-methylat liefert er unter Abspaltung des Acetylrestes Methyl-benzoyl-essigmethylester und ist durch Bildung und Spaltung eindeutig als *C*-Benzoyl-derivat ( $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure-methylester) charakterisiert. Auch dieses zweifellose Analogon des Dialkylcyclobutandion-dicarbonsäureesters wird durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung katalytisch gespalten<sup>4)</sup>.

---

acetessigestern unter diesen Verhältnissen nicht oder nur sehr langsam erfolgt. Daß andererseits die Spaltung durch Natriumalkoholat bei den Verbindungen mit der Atomgruppierung  $(R.CO)_2CH.CO_2R$  viel schwerer eintritt und nicht katalytisch verläuft, erklärt sich ähnlich wie die Beständigkeit der nicht alkylierten  $\beta$ -Keton-carbonsäureester gegenüber der katalytischen Spaltbarkeit der Dialkylderivate durch die Bildung von Natriumsalzen der Enolformen und deren erhöhte Beständigkeit. Auf der katalytischen Spaltbarkeit der Diacyl-alkyl-essigester beruht auch die Erscheinung, daß die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumsalze der Diacyl-essigester unter Abspaltung einer Acylgruppe verläuft: James, A. 226, 217 [1881]; Bouveault und Bongert, C. r. 153, 165 [1901]; Bouveault und Locquin, Bl. [3] 131, 588 [1904].

<sup>1)</sup> B. 49, 2702 [1916].    <sup>2)</sup> A. 226, 219 [1881].

<sup>3)</sup> Michael (B. 38, 2087 Anm. [1905]) spricht ihn als *O*-Derivat an.

<sup>4)</sup> Die Erwartung, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Methyl-benzoyl-essig-methylesters zu dem gleichen Ester zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. Das erhaltene Acetyl-derivat zeigt einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt und konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Da es bei der Spaltung mit Natrium-methylat Methyl-benzoyl-essigester liefert, liegt in ihm zweifellos das *O*-Acetyl-derivat des Methyl-benzoyl-essig-methylesters,  $C_6H_5C(O.CO.CH_3)CO_2CH_3$  ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetoxy-zimtsäure-methylester), vor (vergl.

Die katalytische Spaltbarkeit der dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester durch Natriumalkoholat steht somit mit ihrer Auffassung als Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester in bestem Einklang.

Das Verhalten der dimeren Äthyl-keten-carbonsäureester gegen Anilin konnte bisher noch nicht völlig geklärt werden. Die acyclischen Analogen der Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester, der Acetyl-äthyl-malonester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , und der C-Benzoyl-methyl-acetessigester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{CO}) \text{C}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \text{CH}_3$ , werden nach vorläufigen Versuchen, die noch der Nachprüfung bedürfen, von Anilin selbst bei  $100^\circ$  nur langsam gespalten<sup>1)</sup>.

Zwischen dem dimeren Methyl-keten-carbonsäureester und dem dimeren Äthyl-keten-carbonsäureester besteht nach den vorliegenden Angaben eine auffällige Verschiedenheit im Verhalten gegen Anilin. Der dimere Methyl-keten-carbonsäuremethyl-ester wird nach Schroeter<sup>2)</sup> durch Anilin sehr leicht gespalten und allem Anschein nach unter Öffnung des Vierringes in Dimethyl-aceton-tricarbon-dimethylestersäure-anilid,  $\text{H}_3\text{C O}_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , übergeführt. Diese Spaltung findet ihr Analogon in der Aufspaltung des Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-äthylesters zu Diäthyl-aceton-dicarbon-äthylester-

---

die Bildung von O- und C-Butyrylderivaten bei Einwirkung von Butyrylchlorid auf Na-Methyl-acetessigester; Bouveault und Bongert, Bl. [3] 27, 1100 [1902]. Der verschiedene Verlauf der Acylierung bietet ein weiteres Beispiel für die auf diesem Gebiet wiederholt beobachtete Mannigfaltigkeit der Erscheinungen (vergl. Dieckmann und Stein, B. 37, 3394 [1904]). Die isomeren C- und O-Acetylivate des Methyl-benzoyl-essigesters sollen noch einem näheren Studium unterzogen werden, das besonders im Hinblick auf die Arbeiten Brühl, B. 35, 4030 [1903], über die Acylierung des Camphocarbonsäureesters interessante Ergebnisse verspricht. Vorerst wurde festgestellt, daß die Spaltung mit Natriumalkoholat bei beiden Isomeren katalytisch verläuft, und daß die Isomeren in dieser Beziehung vielleicht graduelle, nicht aber prinzipielle Unterschiede zeigen. Bei Einwirkung von Natriumpulver auf die absolut-ätherische Lösung wurden beide Ester (anscheinend unter Abspaltung der Acetylgruppe) gespalten, zeigen somit nicht die Unterschiede, die Brühl, B. 36, 4280 Anm. [1904], bei den O- und C-Acetyliven des Camphocarbonsäureesters beobachtet zu haben glaubt.

<sup>1)</sup> Ebenso verhält sich nach orientierenden Versuchen der Methyl-diketohydrinden-carbonsäureester.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , während der Acetyl-methyl-acetessigsäure-methylester durch Anilin leicht — langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei  $100^\circ$  — unter Bildung von Acetanilid gespalten wird. Dieses abweichende Verhalten des Acetyl-methyl-acetessigesters findet vielleicht darin seine Erklärung, daß in ihm ein O-Acetyl-Derivat vorliegt oder doch neben dem C-Acetyl-Derivat enthalten ist (vergl. weiter oben und Michael, B. 38, 2087 Anm. [1905]).

<sup>2)</sup> B. 19, 2709 [1916].

säure-anilid<sup>1)</sup>),  $C_2H_5O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , und steht mit der Auffassung des dimeren Methyl-keten-carbonsäureesters als Cyclobutandion-Derivat (Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester) in bestem Einklang. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs bedarf es nur der Annahme, daß die leichte Aufspaltung des Cyclobutan-Ringes durch eine in ihm vorhandene Spannung bedingt ist, und daß das entstehende acyclische Aufspaltungsprodukt ähnlich schwer von Anilin weiter angegriffen wird, wie der ihm analog konstituierte Acyl-äthyl-malonester.

Im auffallenden Gegensatz zu diesem Verhalten des dimeren Methyl-keten-carbonsäureesters wird nach den Angaben von Staudinger und Bereza<sup>2)</sup> der dimere Äthyl-keten-carbonsäureester unter gleichen Bedingungen sogleich weiter in 2 Mol. Äthyl-malonsäureester-anilid gespalten. Es soll geprüft werden, ob etwa der verschiedene Spaltungsverlauf auf einem Unterschied in den Versuchsbedingungen beruht, oder ob vielleicht in dem von Staudinger und Bereza als Äthyl-malonsäureester-anilid angesprochenen Spaltungsprodukt das als primäres Produkt der Ringspaltung zu erwartende Diäthyl-aceton-tricarbondiäthylestersäure-anilid,  $C_2H_5O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , vorliegt<sup>3)</sup>, das wahrscheinlich in seinen Eigenschaften (Schmp. und Löslichkeit) dem Äthyl-malonester-anilid in ähnlichem Grade gleicht, wie es Schroeter<sup>4)</sup> bei den analogen Methylverbindungen festgestellt hat. Jedenfalls erscheint die von Schroeter für die zwischen den Methyl- und Äthylverbindungen bestehenden Unterschiede gegebene Deutung<sup>5)</sup> durch die Annahme von nebeneinander herlaufenden depolymerisierenden und synthetisierenden Wirkungen des Anilins kaum beständig.

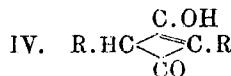
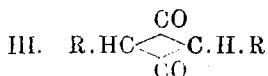
In ihrer Gesamtheit führen diese Ergebnisse zu dem Schluß, daß kein Grund vorliegt, die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester als Polymoleküle aufzufassen, daß vielmehr ihr Verhalten mit der Auffassung als unitärer Cyclobutandion-Derivate gut übereinstimmt. Damit wird den Ansichten Schroeters über die Natur der dimeren Alkyl-ketene eine wesentliche Stütze entzogen und wahrscheinlich gemacht, daß auch in ihnen unitäre Cyclobutandion-Derivate vorliegen. Die Isomerie der dimeren

<sup>1)</sup> Schroeter, B. 49, 2723 [1916]. <sup>2)</sup> B. 42, 4908 [1909].

<sup>3)</sup> Eine Analyse, die über diese Frage entscheiden ließe, wird von Staudinger und Bereza (l. c.) nicht mitgeteilt.

<sup>4)</sup> B. 49, 2740 [1916]. <sup>5)</sup> B. 49, 2709 [1916].

Alkyl-ketene und der aus ihnen durch Umwandlung entstehenden aciden Formen wäre als Keto-Enol-Isomerie zu deuten und zwar wären die dimeren Alkyl-ketene als Ketoformen (III.), die aciden Isomeren als Enolformen (IV.) der Dialkyl-cyclobutandione aufzufassen.



Gegen diese von Staudinger<sup>1)</sup> vertretene Auffassung der aciden Formen als Enole führt Schroeter<sup>2)</sup> ihre Indifferenz gegen Alkalimetalle in indifferenten Lösungsmitteln als Argument an und glaubt diese Indifferenz durch die Auffassung der aciden Formen als Ketoformen erklären zu können. Diesem Argument wird man die ihm von Schroeter zugeschriebene Beweiskraft nicht zuerkennen können. Denn einerseits wirken auch so enolarme Verbindungen wie Alkyl-β-keton-carbonsäureester<sup>3)</sup> und sogar enolfreie Verbindungen wie Malonsäureester<sup>4)</sup> und Alkylmalonsäureester<sup>5)</sup> relativ leicht auf Natrium ein, andererseits zeigen nach unseren Beobachtungen zweifellose Enole, wie Phenyl-hydro-resorcin und Succinylbernsteinsäureester<sup>6)</sup>, die gleiche Inaktivität gegen Natrium, wie sie von Schroeter bei den aciden Formen der Dialkyl-cyclobutandione festgestellt ist. Nach solchen Erfahrungen erlaubt die Inaktivität gegen Natrium in indifferenten Lösungsmitteln keine irgend zuverlässigen Schlüsse auf das Vorliegen von Keto- oder Enol-Form und schließt keinesfalls die Auffassung der aciden Formen als Enole aus.

Auch die Beobachtung Schroeters<sup>7)</sup>, daß bei der Zerlegung der Salze, die sich zweifellos von der Enolform ableiten, direkt die stabilen Formen erhalten werden, erklärt sich völlig zwanglos, wenn diese stabilen Formen als Enole aufgefaßt werden.

<sup>1)</sup> B. 44, 535 [1911]; 53, 1085 [1920].

<sup>2)</sup> B. 49, 2707, 2725, 2734 [1916]; 53, 1922 [1920].

<sup>3)</sup> Michael, Am. 14, 503 [1892].

<sup>4)</sup> Über die von Nef (A. 266, 113) vertretene Ansicht, daß reiner Malonester bei Ausschluß von Alkohol nicht auf Natrium einwirkt, vergleiche Conrad und Gast, B. 31, 1339 [1898].

<sup>5)</sup> Michael, Am. 14, 495 [1892].

<sup>6)</sup> Über die Auffassung des Succinylbernsteinsäureesters als Enol vergl. Hantzsch, B. 48, 772 [1915]. Als Analogiefall für die Indifferenz von Enolen gegen Natrium schien auch die Angabe in Beilsteins Handbuch (III. Aufl., Bd. I, S. 763) über Acetyl-malonester verwertbar, die lautet: »Zerlegt Carbonate, die Lösung in absol. Äther wird aber durch Natrium nicht angegriffen.« Diese Angabe scheint aber irrtümlich gewesen zu sein und ist in der 4. Auflage von Beilsteins Handbuch fortgelassen.

<sup>7)</sup> B. 49, 2707, 2734 [1916].

Als weiteres Argument zugunsten der Enolform ist unsere Beobachtung anzuführen, daß der acide Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester und ebenso das acide Diphenyl-cyclobutandion bei der Titration mit Brom in alkoholischer Lösung das Verhalten von Mono-enolen zeigen und als solche auch in ihrer alkoholischen Lösung bestehen bleiben. Ebenso wie das Verhalten des aciden Diphenyl-cyclobutandions mit seiner Auffassung als Enolform steht auch das Verhalten des dimeren Phenyl-ketens<sup>1)</sup> mit der Auffassung als Ketoform des Diphenyl-cyclobutandions gut im Einklang. Wenn das dimere Phenyl-keten sich in indifferenten Lösungsmitteln bei Abwesenheit katalytisch beschleunigender Agenzien nur sehr langsam, unter der Einwirkung von Alkali dagegen schnell in die acide Form umlagert, so entspricht das vollkommen den über die Umlagerung von Keto-Enol-Isomeren gewonnenen Erfahrungen. Und wenn Ammoniak das dimere Phenyl-keten teils in Diphenyl-acetessigsäure-amid, teils in das acide Diphenyl-cyclobutandion überführt, so ist das ungezwungen dahin zu deuten, daß Ringspaltung und Enolisierung nebeneinander verlaufen, und daß die Ketoform des Diphenyl-cyclobutandions zum Teil der Ringspaltung, zum Teil der Enolisierung anheimfällt.

Zur Prüfung der Auffassung als Keto-Enol-Isomere wird ferner das spektrochemische Verhalten der Isomeren und wahrscheinlich auch das Verhalten des dimeren Phenyl-ketens in alkoholischer Lösung herangezogen werden können. Liegen wirklich in dem dimeren Phenyl-keten und seinem aciden Isomeren die Keto- resp. Enol-Form des Diphenyl-cyclobutandions vor, so ist nach den Erfahrungen an anderen Keto-Enol-Isomeren zu erwarten, daß sich in alkoholischer Lösung jenes (die labile Ketoform) in dieses (die stabile Enolform) mit meßbarer Geschwindigkeit unter Einstellung des Gleichgewichtes umwandelt. Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht genommen.

Wenn schließlich Schroeter<sup>2)</sup> die Forderung aufstellt, es müsse eine Rückverwandlung des aciden Diphenyl-cyclobutandions in das dimere Phenyl-keten ausführbar sein, falls wirklich die dimeren Ketene und die aciden 1,3-Cyclobutandione im Verhältnis von Keto-Enol-Isomeren zueinander ständen, so läßt er außer acht, daß die Möglichkeit einer solchen Umwandlung nach dem van't Hoff-Dimrothschen Satz<sup>3)</sup>:  $\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} = \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keton}}$  G

<sup>1)</sup> Staudinger, B. 44, 534 [1911]; Schroeter, B. 49, 2708, 2744 [1918].

<sup>2)</sup> B. 53, 1925 [1920].      <sup>3)</sup> Dimroth, A. 377, 134 [1910].

an die Bedingung geknüpft ist, daß  $\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} < \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keton}}$   
 ist. Da nun die Gleichgewichtskonstante  $\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}}$  im vorliegenden Fall anscheinend sehr groß ist, würde dieser Bedingung nur genügt, wenn die Ketoform (das dimere Phenyl-keten) sehr viel schwerer löslich wäre als die Enolform (das acide Diphenyl-cyclobutandion), und das ist nach den über die Löslichkeit vorliegenden Angaben<sup>1)</sup> offenbar nicht der Fall.

Über die Natur des einfachen dimeren Ketens,  $[\text{CH}_2:\text{CO}]_2$ , lässt sich auf Grund des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials Bestimmtes nicht aussagen. Auch dieses dimere Keten soll in die Untersuchung einbezogen werden.

Das Ergebnis unserer Untersuchung lässt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die aus den Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureestern durch Einwirkung von Chlor-kohlensäureestern auf die Natriumsalze oder nach der »Pyridin-Méthode« entstehenden Carbaldehyd-Derivate sind nicht C-Derivate, sondern O-Derivate, somit nicht Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester, sondern O-Carboxyderivate der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester.

2. Die katalytische Spaltbarkeit der dimeren Alkylketen-carbonsäureester durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung findet sich bei den acyclischen Analogen der Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester wieder und steht daher im Einklang mit ihrer Auffassung als Cyclobutandion-Derivate.

3. Die aciden Dialkyl-cyclobutandione sind, ebenso wie ihre Monocarbonsäureester, als Enole aufzufassen. Die Eigenschaften des dimeren Phenyl-ketens und seines aciden Isomeren stehen mit der Auffassung als Keto- resp. Enol-Form des Diphenyl-cyclobutandions im Einklang.

### Beschreibung der Versuche.

Brom-Titration des 2,4-Dimethyl-cyclobutandion-(1,3)-monocarbonsäure-(4)-methylesters<sup>2)</sup>. Der Ester ist nicht ganz scharf titrierbar, da die Brom-Aufnahme bei —10° nicht momentan verläuft und bei längerer Einwirkung des Broms (wahrscheinlich unter Ringsspaltung) über die Aufnahme von 1 Mol. Brom hinaus fortschreitet. Auf die Aufnahme von 1 Mol. Brom stimmende Resultate wurden bei Kühlung mit Eis und schneller Titration unter Anwendung der indirekten Titrationsmethode<sup>3)</sup> er-

<sup>1)</sup> Staudinger, B. 44, 539 [1911].

<sup>2)</sup> Die alkoholische Lösung des reinen Esters zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion (vergl. Dieckmann, B. 50, 1379 [1917], über das Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion bei Hydro-resorcinen).

<sup>3)</sup> K. H. Meyer, B. 45, 2852 [1912].

halten, wobei die Umsetzung des erhaltenen Bromierungsproduktes mit Jodwasserstoff erst nach etwa 1-stündigem Erwärmen auf 50° beendet war.

0.0410 g Sbst. verbrauchten 4.9 ccm  $n/10$ -Bromlösung (ber. 4.8 ccm).

Nach dem Ergebnis der Brom-Titration ist der Ester als Monoenol, 2,4-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-methylester,  $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{H}_3\text{C})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$ , anzusprechen.

Brom-Titration des aciden 2,4-Diphenyl-cyclobutandions-(1,3). Die frisch bereitete Lösung der nach Staudinger<sup>1)</sup> gewonnenen Substanz wurde bei 0° nach der indirekten Methode titriert. Die Titration ergab auf das Vorliegen von Monoenol annähernd stimmende Werte:

0.094 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm  $n/10$ -Bromlösung (ber. für Monoenol 8 ccm).

Die alkoholischen Lösungen verbrauchten auch nach mehrätigem Stehen etwa die für 1 Mol. berechneten Mengen Brom, enthielten demnach auch nach Einstellung des Gleichgewichtes fast ausschließlich Enol.

Die Natriumsalze der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester wurden am einfachsten und in quantitativer Ausbeute durch Lösen der Ester in der berechneten Menge alkoholischem Natriumalkoholat und Abdunsten der Lösungen im Exsiccator gewonnen. Zur Prüfung auf eine etwa eintretende Umesterung wurde der Athylester in überschüssiger methyalkoholischer Natriummethylat-Lösung, der Methylester in überschüssiger äthylalkoholischer Natriumäthylat-Lösung gelöst. Die Lösungen hinterließen nach eintätigem Stehen beim Abdunsten Natriumsalze, aus denen durch verd. Salzsäure die angewandten Ester unverändert wiedergewonnen wurden, wie durch Schmelzpunkt und Mischprobe feststellbar war. Eine Umesterung tritt also unter diesen Bedingungen nicht ein.

Durch Behandlung mit Chlor-kohlensäure-estern wurden die Natriumsalze nach Schroeters<sup>2)</sup> Angaben in die Carbalkoxyl-derivate übergeführt, die in guter Ausbeute erhalten wurden. Der aus Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester und Chlor-kohlensäure-äthylester erhaltene

### O-Carbäthoxy-2,4-dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-methylester (IIa.)

destillierte unter 11 mm Druck bei 173-175°, erstarrte beim Erkalten krystallinisch und wurde durch Umkristallisieren aus

<sup>1)</sup> B. 44, 536 [1911].

<sup>2)</sup> B. 49, 2725 [1916].

niedrig siedendem Petroläther in farblosen Krystallen vom Schmp. 66—68° gewonnen. Ausbeute ca. 60% d. Th.

0.1567 g Sbst.: 0.3119 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{14}O_6$ . Ber. C 54.53, H 5.83.  
 Gef. » 54.30, » 6.00.

Beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit Sodalösung oder verd. Natronlauge wird der Ester nur sehr langsam angegriffen. Zur Spaltung mit Natriumäthylat wurden 1.9 g mit einer Lösung von 0.19 g Natrium in 3 ccm absol. Äthylalkohol in kleinen Anteilen versetzt. Bei Zusatz von etwa 1/10 der berechneten Menge Natriumäthylat trat deutliche Erwärmung ein, die sich auf erneuten Zusatz von Natriumäthylat-Lösung immer von neuem wiederholte<sup>1)</sup>. Die Lösung blieb nach Zusatz der gesamten Natriumäthylat-Menge ca. 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde nach Abdunsten des Alkohols durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Es resultierte ein Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus wenig Methylalkohol den Schmp. 156° des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters zeigte und als solcher durch Mischprobe und Analyse identifiziert wurde.

0.1048 g Sbst.: 0.2162 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_8H_{10}O_4$ . Ber. C 56.45, H 5.92.  
 Gef. » 56.28, » 6.03.

*O-Carbmethoxy-2,4-dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (IIb.)*

wurde analog dem Isomeren aus Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester und Chlor-kohlensäure-methylester gewonnen. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 173—175°, das im Gegensatz zum Isomeren nicht erstarrte. Ausbeute ca. 60% d. Th.

0.1740 g Sbst.: 0.3438 g CO<sub>2</sub>, 0.0944 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{14}O_6$ . Ber. C 54.53, H 5.83.  
 Gef. » 53.91, » 6.07.

Die ebenso wie bei dem Isomeren aber mit Natriummethylat in Methylalkohol ausgeführte Spaltung führte zum Dimethyl-cyclobutanon-carbonsäure-äthylester, der durch Schmp. 133—135°, Mischprobe und Analyse identifiziert wurde.

<sup>1)</sup> Es zeigt sich in diesem Verhalten, daß die Spaltung mit Natriumalkoholat hier nicht katalytisch verläuft, was seine Erklärung darin findet, daß der bei der Spaltung entstehende Ester das Natrium vollständig neutralisiert.

· 0.1477 g Sbst.: 0.3181 g CO<sub>2</sub>, 0.0899 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.67, H 6.57.  
 Gef. » 58.75, » 6.81.

Der gleiche Äthylester resultierte auch bei Spaltung des Carbmethoxyl-Derivates mit Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung. Der Verlauf der Spaltung ist also von der Natur des angewandten Alkohols unabhängig.

**C - Benzoyl- $\alpha$ -methyl-acetessigsäure-methylester,**  
 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>.CO.(CH<sub>3</sub>.CO)C(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

13 g Methyl-acetessigsäure-methylester wurden in ätherischer Lösung durch Natriumpulver in das Natriumsalz übergeführt und innerhalb etwa 1/2 Stde. 14.4 g Benzoylchlorid, das mit seinem doppelten Volum Äther verdünnt war, eintropfen lassen. Die ohne äußere Wärmezufuhr unter Erwärmung und Aufsieden des Äthers verlaufende Reaktion war nach einigen Stunden beendet (neutrale Reaktion). Durch Versetzen mit Eiswasser, Ausziehen der ätherischen Lösung mit Kaliumbicarbonat-Lösung, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers wurde das Benzoylderivat als Öl erhalten, das nach geringem Vorlauf von unverändertem Methyl-acetessigester unter 10 mm Druck bei 173—174° siedete und beim Erkalten krystallinisch erstarrte<sup>1)</sup>. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in dem er kalt ziemlich schwer, warm leicht löslich ist, wurde der Benzoyl-methyl-acetessigsäure-methylester in farblosen Krystallen vom Schmp. 79—80° rein gewonnen.

0.1998 g Sbst.: 0.4896 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.64, H 6.02.  
 Gef. » 66.85, » 6.26.

Seine alkoholische Lösung zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion.

Der Ester wird durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung katalytisch in Essigsäure-methylester und Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester gespalten: 1.75 g Ester wurden in 3 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen Natriummethylat-Lösung versetzt, die etwa 1/20 der gleichmolekularen Menge Natriummethylat enthielten. Es trat lebhafte Erwärmung (von 20° auf 40°) ein, nach deren Abklingen der Zusatz der etwa gleichen Menge Natriummethylat-Lösung keine erneute Erwärmung hervorrief. Nach etwa 1/2-stündigem Stehen wurde durch Eingießen in stark verd. Schwefelsäure, Trocknen und Abdampfen des Äthers ein Öl erhalten, dessen Hauptmenge

<sup>1)</sup> ca. 3 g höher (bei 210—212°, 10 mm) siedende Anteile, erstarrten nicht und bleiben noch zu untersuchen.

(ca. 1 g) nach geringem Vorlauf (Sdp.<sub>10</sub> 68—77°) unter 10 mm Druck bei 141—142° überging und sich durch Siedepunkt, blau-violette Eisenchlorid-Reaktion und Schmelzpunkt des Pyrazolon-Derivates als Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester erwies.

Nach mehrstündigem Erwärmen des *C*-Benzoyl-*a*-methyl-acetessigesters mit überschüssigem Anilin im Wasserbade waren geringe Mengen Benz-anilid (Schmp. 158—160°) nachweisbar.

*O*-Acetyl-methyl-benzoyl-essigsäure-methylester  
( $\beta$ -Acetoxy-*a*-methyl-zimtsäure-methylester)  
 $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2CH_3$ .

Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester (aus Benzoyl-essigsäure-methylester durch Methylierung mit Jodmethil gewonnen, Sdp.<sub>11</sub> 145—146°) wirkt in ätherischer Lösung auf gepulvertes Natrium lebhaft ein unter Übergang in das Natriumsalz, das sich als farbloser Niederschlag abscheidet. Beim Eintropfen der berechneten Menge Acetylchlorid (mit doppeltem Volum Äther verdünnt) trat lebhafte Reaktion unter Abscheidung von Natriumchlorid ein. Das nach kurzem Stehen neutral reagierende Reaktionsgemisch ergab in einer Ausbeute von etwa 75% d.Th. das Acetylprodukt, das unter 10 mm Druck konstant bei 161° — also ca. 15° niedriger als das *C*-Isomere — siedete und nicht erstarnte.

0.1607 g Sbst.: 0.3933 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.64, H 6.02.  
Gef. » 66.76, » 6.19.

Der Ester zeigt in alkoholischer Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion und wird von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung katalytisch gespalten. Die ganz ähnlich wie bei dem isomeren Ester unter Selbsterwärmung verlaufende Spaltung führt zu Methyl-benzoyl-essigsäure-methylester, der durch seinen Sdp.<sub>10</sub> 143—144° und durch Überführung in das Pyrazolon identifiziert wurde.

Acetyl-methyl-acetessigester, (CH<sub>3</sub> · CO)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>) · CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub> · C(O · CO · CH<sub>3</sub>) : C(CH<sub>3</sub>) · CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Der nach den Angaben von James<sup>1)</sup> gewonnene Ester zeigte den Sdp.<sub>13</sub> 108° und nur ganz schwache Eisenchlorid-Reaktion. Durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol am Rückflußkühler wurde er nicht gespalten und unverändert (Sdp.<sub>10</sub> 101—102°) zurückgewonnen.

<sup>1)</sup> A. 226, 217 [1881].

Die ebenso wie beim Benzoyl-methyl-acetessigester ausgeführte Spaltung mit Natriummethylat in absolutem Methylalkohol verläuft katalytisch und führt unter gleichen Erscheinungen wie dort zu Methyl-acetessigsäure-methylester, der durch seinen Sdp.<sub>10</sub> 70—71° und durch sein Phenyl-pyrazolon (Schmp. 127—128°) identifiziert wurde.

N-Bestimmung des Phenyl-pyrazolons: 0.1491 g Sbst.: 21 ccm N (21°, 721 mm).

Ber. N 14.89. Gef. N 15.18.

Mit Anilin mischt sich der Acetyl-methyl-acetessigester unter geringer Erwärmung. Aus der Mischung scheidet sich nach Verlauf mehrerer Tage Acetanilid in reichlicher Menge aus, das durch Schmp. 112° und Mischprobe identifiziert wurde. Die gleiche Spaltung wurde durch etwa einstündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches im Wasserbad bewirkt. Die leichte Spaltbarkeit durch Anilin gegenüber der langsamen Spaltung des C-Benzoyl-methyl-acetessigesters (s. oben) ist vermutlich auf das Vorliegen eines O-Acetyl-Derivates zurückzuführen, worüber die refraktometrische Untersuchung Aufschluß zu geben verspricht.

**Acetyl-äthyl-malonsäure-diäthylester**, CH<sub>3</sub>.CO.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wurde nach den Angaben Michaels<sup>1)</sup> aus Natrium-Äthyl-malonsäureester und Acetylchlorid nicht ganz rein als farbloses Öl erhalten, das unter 10 mm Druck bei 120—130° überging. Natriumalkoholat wirkt unter gleichen Bedingungen und Erscheinungen, wie bei den Diacyl-alkyl-essigestern beschrieben, katalytisch spaltend und führt zu Diäthyl-malonsäure-äthylester, Sdp.<sub>10</sub> 86°. (2 g Acetyl-Ester ergaben reichlich 1 g Diäthyl-malonester; ungespaltener Acetyl-Ester und Äthyl-acetessigester waren nicht nachweisbar.) Bei Behandlung mit überschüssigem Anilin war nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbad eine Spaltung des Acetyl-Esters bisher nicht nachweisbar.

**Acetyl-methyl-malonsäure-dimethylester**, CH<sub>3</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — nach Michael<sup>2)</sup> durch Acetylierung von Methyl-malonsäure-methylester gewonnen, Sdp.<sub>10</sub> 105—110° — verhält sich gegen Natriumalkoholat ganz analog dem Acetyl-äthyl-malonester und lieferte mit Natriummethylat als Produkt der katalytischen Spaltung Methyl-malonsäure-dimethylester, der durch Sdp.<sub>10</sub> 68—70°, Sdp.<sub>720</sub> 171—174°, und Analyse identifiziert wurde.

0.1865 g Sbst.: 0.3325 g CO<sub>2</sub>, 0.1233 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.30, H 6.90.  
Gef. » 48.64, » 7.39.

Einwirkung von überschüssigem Anilin führte bei mehrtagigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder zweistündigem Erwärmen im Wasserbad

<sup>1)</sup> Am. 14, 503 [1892]. <sup>2)</sup> Am. 14, 510 [1892].

zu geringen Mengen Acetanilid. Es bleibt festzustellen, ob das Acetanilid von einer Spaltung des Acetyl-methyl-malonesters oder etwa von beigemengtem Diacetyl-malonester herrührt.

Versuche über die Umesterung von Dialkyl-acetessigestern.

5.8 g Dimethyl-acetessigsäure-methylester, Sdp.<sub>720</sub> 168—170°, wurden in 8 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, der ca. 1/6 der gleichmolekularen Menge Natrium enthielt. Nach etwa 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurden durch Eingießen der Lösung in stark verd. Schwefelsäure, Ausäthern, Waschen mit Bicarbonat-Lösung, Trocknen und Abdampfen des Äthers ca. 5 g Ester erhalten, von denen ca. 1.5 g bis 170°, 3.5 g bis 180—182° unter 720 mm destillierten. Die Fraktion 180—182° erwies sich bei der Analyse als Dimethyl-acetessigsäure-äthylester.

0.2326 g Sbst.: 0.5189 g CO<sub>2</sub>, 0.1807 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_8H_{14}O_3$ . Ber. C 60.76, H 8.86.  
 Gef. » 60.84, » 8.69.

Nach mehrtagigem Stehen der oben angewandten Lösung von Dimethyl-acetessigsäure-methylester erwies sich die Hauptmenge des Esters gespalten unter Bildung von ca. 4 g Isobuttersäure-äthylester, Sdp.<sub>720</sub> 110°.

Diäthyl-acetessigsäure-äthylester, Sdp.<sub>720</sub> 211—212°, wurde nach ca. 1-stündigem Stehen mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol, unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse wie oben, unverändert (Sdp.<sub>720</sub> 211—212°) zurückgewonnen. Nach 5-tägigem Stehen der Lösung war Umesterung eingetreten. Es wurden aus 7 g Ester ca. 6 g erhalten, deren Hauptmenge bei 201—204° siedete und sich als Diäthyl-acetessigsäure-methylester erwies. Eine Spaltung war nicht eingetreten.

0.1647 g Sbst.: 0.3782 g CO<sub>2</sub>, 0.1370 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_9H_{16}O_3$ . Ber. C 62.79, H 9.30.  
 Gef. » 62.63, » 9.30.

Benzoesäure-ester, Bernsteinsäure-ester und Phthalsäure-ester erfuhrn unter gleichen Verhältnissen schon im Verlauf einiger Stunden Umesterung.