Analysenberechnungen in manchen Fällen zu erheblichen Uebelständen führen kann.

Man darf wohl hoffen, dass die von der Commission aufgestellte Atomgewichtstabelle wenigstens in Deutschland allgemeine Annahme finden wird. Hierfür dürfte es sich empfehlen, die Tafel jedes Jahr dem ersten Hefte dieser Berichte beizulegen, nachdem sie mit den zeitweise nöthigen Verbesserungen versehen worden ist. Sehr wünschenswerth würde endlich die Anbahnung einer internationalen Verständigung in dieser Sache sein, was um so weniger auf ernstliche Schwierigkeiten stossen dürfte, als die Atomgewichtszahlen der Clarke'schen Tabelle, sowie diejenigen einer neuerdings von Th. W. Richards¹⁾ gegebenen Zusammenstellung schon bei der Mehrzahl der Atomgewichte mit den hier vorgeschlagenen übereinstimmen.

465. E. Knoevenagel und W. Faber: Ueber Condensationen acidylirter Malonester mit Benzalacetessigester.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor mehreren Jahren beobachtete der Eine von uns gemeinschaftlich mit Vieth²⁾, dass Malonsäureester und Benzalacetessigester sich bei Gegenwart von Kaliumalkoholat oder Diäthylamin zunächst zusammenlagern zu einem δ -Ketonsäureester,

und dass dieser unter dem Einfluss von Kaliumalkoholat sofort Alkohol verliert, wobei ein Derivat des Dihydroresorcins (*m*-Diketohexamethylens) entsteht:

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **20**, 543 (1898).

²⁾ Inauguraldiss. Heidelberg 1893; diese Berichte **27**, 2337.

Es schien uns nun für die Synthese von Körpern mit sogenannten Brückenringen von Interesse, an Stelle des Malonesters bei dieser Reaction acidylirte Malonester zu verwenden, wobei man nach Reaction I Körper erwarten durfte, die in zweifacher Weise δ -Keton-säureester waren und zugleich noch den Charakter der 1.5-Diketone zeigen mussten.

Diese acidylirten Producte sollten einmal dazu dienen, die Frage zu beantworten, ob die δ -Keton-säureester unter Alkoholabspaltung leichter Dihydroresorcinringkörper lieferten, als die 1.5-Diketone die Cyclohexanonringschliessung eingingen, oder umgekehrt; und sie sollten zweitens auf mehrfach mögliche, leicht einzusehende Brückenschliessungen geprüft werden.

Ueber die erste Frage haben die zunächst mit Benzoylmalonester und Isobutyrylmalonester angestellten Versuche hinreichende Auskunft und zwar zu Gunsten leichterer Dihydroresorcinringschliessung gegeben.

Es entstehen nämlich bei der Einwirkung der genannten Acidylmalonester auf Benzalacetessigester unter dem Einfluss von Kaliumalkoholat zunächst analog Gleichung I und II offenbar Dihydroresorcinderivate von der Formel

welche aber nicht isolirt werden konnten, vielmehr (trotz sorgfältigem Wasserausschluss bei der Reaction, und trotzdem der Process bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde) die Acidylgruppe abspalteten unter Bildung des oben unter Gleichung II formulirten, früher schon gewonnenen Körpers.

An dieser leicht eintretenden Abspaltung der Acidylgruppen scheiterten die Versuche zur Beantwortung der zweiten Frage, ob es möglich sei, auf dem angedeuteten Wege zu Körpern mit Brückenringen zu gelangen.

Isobutyrylmalonester und Benzalacetessigester.

Der Benzalacetessigester, welcher zu den folgenden Versuchen nöthig war, wurde nach der früher bekannt gegebenen Vorschrift¹⁾ aus Benzaldehyd und Acetessigester mittels Piperidin bereitet.

¹⁾ Diese Berichte 29, 172. Vergl. auch ebenda 31, 730.

Der Isobutyrylmalonester wurde seiner Zeit entsprechend der Vorschrift von Lang¹⁾ aus Natriummalonester und Isobutyrylchlorid dargestellt. Der Siedepunkt des noch nicht bekannten Isobutyrylmalonesters lag nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum bei 133—134° unter 14 mm Druck, und bei 126—127° unter 10 mm Druck.

0.2646 g Sbst.: 0.5514 g CO₂, 0.1848 g H₂O.

0.2186 g Sbst.: 0.4568 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₅. Ber. C 57.39, H 7.83.

Gef. » 56.83, 56.99, » 7.76, 7.97.

Gleiche Molekulargewichte Benzalacetessigester (4.8 g) (Schmp. 61°) und Isobutyrylmalonester (5 g) wurden unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen zur Mischung gebracht. Nach dem Erkalten wurde eine erkaltete Lösung von 0.8 g (1 Mol.-Gew.) Kalium, gelöst in 4 g absolutem Alkohol, tropfenweise unter möglichster Vermeidung von Erwärmung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gut verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begannen sich Krystalle eines Kaliumsalzes abzusecheiden, das nach dreitägigem Stehen abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade zeigte das Rohproduct einen Schmelzpunkt von 153° und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol von 156.5°. Aus der vom Kaliumsalz abgesaugten Mutterlauge wurde durch Eindampfen zur Trockne noch eine weitere Menge eines festen Rückstandes gewonnen, welcher, in gleicher Weise mit Salzsäure zerlegt, ebenfalls den Körper vom Schmp. 156.5° lieferte. Die Gesamtausbeute betrug 2 g. Bei Anwendung von Natriumalkoholat an Stelle des Kaliumalkoholats war die Ausbeute geringer.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in Chloroform, Aether, Ligroin und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Alkalien.

Für den erwarteten Körper,

stimmen die ausgeführten Analysen einigermaassen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1325.

0.1252 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

0.1336 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

0.1828 g Sbst.: 0.4366 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

0.2828 g Sbst.: 0.6723 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

0.2358 g Sbst.: 0.5616 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₇.

Ber. C 65.67,

H 6.47.

Gef. • 65.43, 65.24, 65.23, 64.83, 64.95, » 6.09, 6.59, 6.46, 5.95, 6.28.

Erst später ergab sich aus sogleich anzuführenden Gründen, dass der Körper um die Isobutyrylgruppe ärmer ist, dass in ihm das Phenyl-5-dicarboxäthyl-2.4-cyclohexandion-1.3 von der Zusammensetzung C₁₈H₂₀O₆ vorliegt.

C₁₈H₂₀O₆. Ber. C 65.06, H 6.02.

Diese Substanz ist identisch mit dem weiter oben schon erwähnten und in Gleichung II formulirten Körper.

Die Erkenntniss der Identität beider Körper wurde durch directen Vergleich der Eigenschaften gewonnen. Schmelzpunkt und Löslichkeitseigenschaften sind bei beiden die gleichen.

Zudem wurde die danach anzunehmende leichte Abspaltbarkeit der Isobutyrylgruppe bei den unten beschriebenen, analogen Versuchen mit dem Benzoylmalonsäureester in der ebenso leicht vor sich gehenden Abspaltung der Benzoylgruppe wiedergefunden.

Kocht man den Körper vom Schmp. 156° mit ungefähr der fünf-fachen Menge zehnpcentiger Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler, so wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure ein krystallinischer Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 186° schmolz und sich auch durch seine Löslichkeitseigenschaften identisch erwies mit dem am angegebenen Orte gleichfalls beschriebenen Phenylldihydroresorcin (Schmp. 187—188°),

0.1094 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

0.1674 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. • 76.53, 76.50, » 6.96, 6.62.

Benzoylmalonester und Benzalacetessigester.

Der Benzoylmalonester wurde nach den Angaben von Claisen¹⁾ dargestellt. Er siedet

bei 13 mm von 192—193°,

» 10 » » 186—187°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 72.

4.1 g (1 Mol.-Gew.) Benzalacetessigester und 5 g (1 Mol.-Gew.) Benzoylmalonester wurden mit 0.8 g (1 Mol.-Gew.) Kalium, gelöst in 4 g absolutem Alkohol, in der weiter oben, bei der Condensation mit Isobutyrylmalonester angegebenen Weise, in Reaction versetzt. Der nach einiger Zeit sich abscheidende Krystallbrei wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Es fiel ein Körper aus, der im rohen Zustande bei $152-153^{\circ}$ und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 157° schmolz. Auch hier konnte die Ausbeute durch Verarbeitung der Mutterlauge in der früher angegebenen Weise noch etwas erhöht werden. Im Ganzen wurde etwa 1 g des reinen, bei 157° schmelzenden Körpers erhalten.

Die Löslichkeitseigenschaften und der Schmelzpunkt liessen Identität mit dem mehrfach erwähnten Phenylidicarboxäthylidihydroresorcin, $C_{18}H_{20}O_6$, vermuthen. Nach dieser Annahme musste der ursprünglich erwartete Körper $C_{25}H_{24}O_7$, die Benzoylgruppe, verloren haben, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2418 g Sbst.: 0.5778 g CO_2 , 0.1300 g H_2O .

0.2688 g Sbst.: 0.6407 g CO_2 , 0.1504 g H_2O .

$C_{25}H_{24}O_7$. Ber. C 68.81, H 5.50.

$C_{18}H_{20}O_6$. » » 65.06, » 6.02.

Gef. » 65.14, 65.00, » 5.97, 6.22.

Beim Kochen des bei 157° schmelzenden Körpers mit zehnprocentiger Kalilauge wurde auch hier das Phenylidihydroresorcin vom Schmp. 187° (aus Alkohol krystallisirt) erhalten.

0.1128 g Sbst.: 0.3161 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

0.1754 g Sbst.: 0.4922 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_2$. Ber. C 76.59, H 6.38.

Gef. » 76.42, 76.53, » 6.74, 6.47.

Da die angeführten Versuche lehrten, dass bei derartigen Condensationsversuchen mit acidylirten Malonestern durch Kaliumalkoholat die Acidylgruppen, in Folge kaum auszuschliessender, geringer Mengen Wasser, ausserordentlich leicht abgespalten werden, so suchten wir auf anderem Wege — durch Zusammenlagerung des Benzalacetessigesters mit Acidylmalonestern mittels Diäthylamin — analog dem in diesen Berichten 31, 738 unter II, 4 Mitgetheilten zum Ziele zu gelangen. Aber auch die in dieser Richtung angestellten Versuche scheiterten an einer unerwarteten Einwirkung des Diäthylamins auf Benzalacetessigester an sich, worüber wir in der folgenden Abhandlung berichten.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.