

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

297. Band.

Mittheilung aus dem Organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Aachen.

Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen;
von *L. Claisen*.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 24. Mai 1897.)

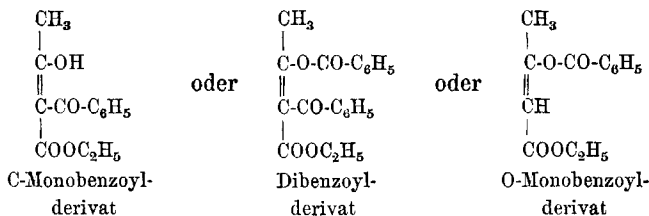
Ueber die Oxymethylen- und Methenylderivate des Acetessigäthers, des Acetylaceton's und des Malonsäureäthers.

Wenn es, wie manche diesbezügliche Versuche gezeigt haben, nicht gelingt, nach dem von Wislicenus jr. und mir aufgefundenen Verfahren — durch Einwirkung von Säureäthern bei Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat — Säureradicale in das Methylen des *Acetessigäthers*, des *Malonsäureäthers* und der *1,3-Diketone* einzuführen, so wird man diese Lücke kaum empfinden, da die Acylderivate jener Körper sich auf andere Weise, mit Hülfe der Säurechloride, gewinnen lassen. Dem letzteren Verfahren habe ich — eben mit Rücksicht auf das Versagen des ersteren — ein eingehendes Studium gewidmet¹⁾, auf Grund dessen man jetzt in der Lage ist, der Reaction, die in verschiedener Weise verlaufen kann, genau die Richtung zu geben, die man wünscht. Z. B. kann aus Acetessigäther und Benzoylchlorid je nach den Bedingungen,

¹⁾ Diese Annalen **277**, 162 und **291**; 25.

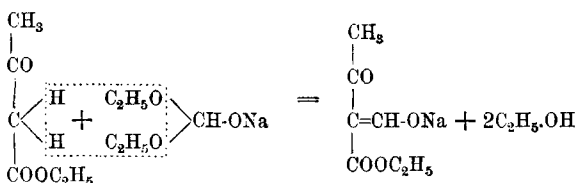
2 Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.

unter denen man die Benzoylirung vornimmt, nach Belieben und fast ausschliesslich entweder



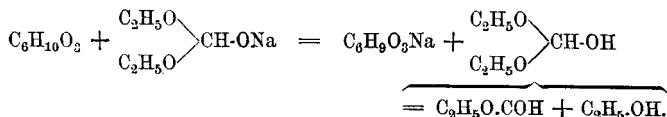
erhalten werden²⁾.

Nur die *Formyl-* bzw. *Oxymethylen*derivate lassen sich nach diesem Verfahren nicht darstellen, weil das entsprechende Säurechlorid nicht existirt. Um diese Körper, die mich in mehrfacher Hinsicht interessirten, zu gewinnen, musste daher auf die erste Methode zurückgegriffen und gesucht werden, durch eine passende Abänderung derselben das gewünschte Ziel zu erreichen. Dass zwischen Acetessigäther und dem Additionsproducte von Ameisenäther und Natriumäthylat die beabsichtigte Umsetzung



nicht zu Stande kommt, liegt offenbar daran, dass der Acetessigäther als salzbildende Substanz sich des Natriums der Doppelverbindung bemächtigt unter Bildung von Natracetessigäther, worauf das Additionsproduct in Alkohol und Ameisenäther zurückzerfällt:

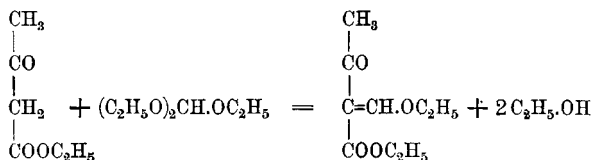
²⁾ Die beiden ersten aus Natracetessigäther und Benzoylchlorid, das letzte durch Behandlung des freien Aethers mit Benzoylchlorid und Pyridin. Auch Benzoylessigäther, Oxalessigäther, Acetonoxaläther, Benzoylacetone und Dibenzoylmethane können mittelst dieses Pyridinverfahrens glatt in die O-Benzoylderivate verwandelt werden. Man vergleiche diese Annalen **291**, 106 und 110.



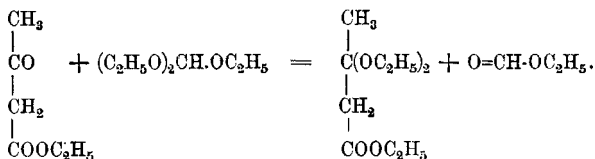
Es handelte sich also darum, die additionelle Orthoverbindung durch ein sonstiges Orthoderivat der Ameisensäure zu ersetzen, welches an Stelle des Natriums einen anderen, durch den Acetessigäther nicht so leicht abtrennbaren Bestandtheil enthält. Vom *Orthoameisenäther* war zu erwarten, dass er diesen Bedingungen entsprechen werde.



Die ersten Versuche mit diesem enttäuschten nun insofern, als in Folge unrichtig gewählter Condensationsmittel statt der gewünschten Umsetzung

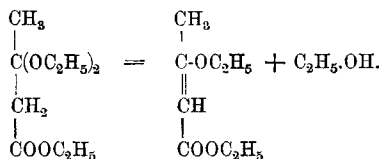


eine andere und völlig unerwartete eintrat. Nicht mit dem Methylen des Acetessigäthers reagierte der Orthoameisenäther, sondern mit dem Carbonyl, indem er zwei seiner Aethoxylgruppen gegen den Carbonylsauerstoff austauschte:

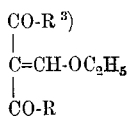


Es entstand also β -Diäthoxybuttersäureäther, welcher sich bei nachfolgender Destillation in Alkohol und β -Aethoxycrotonsäureäther zerlegte:

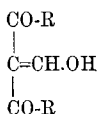
4 *Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.*



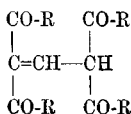
Zum Ziele führte erst die Anwendung von Essigsäureanhydrid, unter dessen alkoholentziehendem Einflusse sich Acetessigäther wie auch Malonsäureäther und Acetylaceton mit Orthoameisenäther glatt und ausschliesslich zu den gesuchten „*Aethoxymethylenderivaten*“



verbinden. Aus diesen konnten dann durch Austausch des Aethyls gegen Wasserstoff leicht die freien „*Oxymethylenderivate*“



erhalten werden. Eine dritte Classe hierhergehöriger Körper stellen die „*Methenylderivate*“



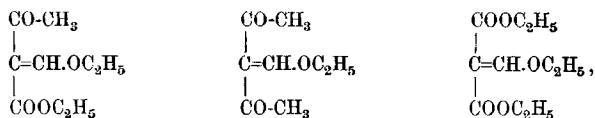
dar, welche sich als Condensationsproducte von zwei Molekülen Acetessigäther oder Acetylaceton oder Malonsäureäther mit einem Molekül Orthoameisenäther betrachten lassen.

Dem experimentellen Theile schicke ich eine Uebersicht über seinen Inhalt voraus unter Hervorhebung einiger Punkte, welche von besonderem theoretischen Interesse sind.

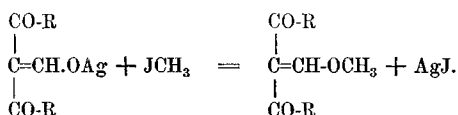
Den Ausgangspunkt der Untersuchung bilden nach dem Vorigen die

³⁾ R in diesen Formeln gleich $-\text{CH}_3$ oder $-\text{OC}_2\text{H}_5$.

I. Aethoxymethylenverbindungen,

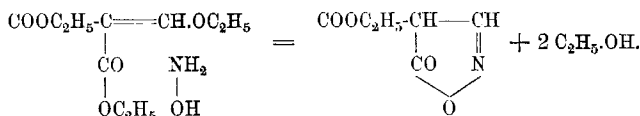


welche alle drei flüssig und im Vacuum unzersetzt destillirbar sind. — Entsprechende „*Methoxymethylen*derivate“ können mittelst Orthoameisensäuremethyläther oder auch dadurch gewonnen werden, dass man die Silbersalze der freien Oxymethylenverbindungen mit Jodmethyl behandelt:



Aethoxymethylenacetylaceton ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar⁴⁾ und zerfällt damit fast momentan in Alkohol und Oxymethylenacetylaceton. *Aethoxymethylenacetessigäther* ist in Wasser nur beschränkt löslich und wird davon allmählich in Alkohol und Oxymethylenacetessigäther zerlegt. *Aethoxymethylenmalonsäureäther* ist gegen Wasser beständig und kaum löslich darin; die Umwandlung in das Oxymethylenderivat muss durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischem Kali bewirkt werden.

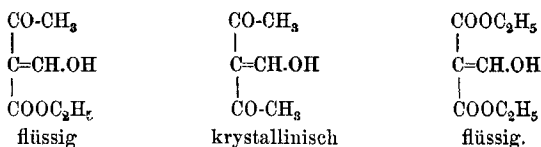
Ueber die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf diese Körper ist schon früher⁵⁾ berichtet worden. Durch *Hydroxylamin* wird *Aethoxymethylenmalonsäureäther* in Isoxazol- β -carbon-säureäther verwandelt:



⁴⁾ Was sehr auffallend ist, da die freie Oxymethylenverbindung sich in Wasser verhältnissmässig wenig löst.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 35; diese Annalen **295**, 301.

II. Oxymethylenverbindungen.



Während die Carbonsäuren, Alkohole und Phenole stets höher sieden als ihre Aethyläther, ist bei den Oxymethylenverbindungen das Umgekehrte der Fall⁶⁾.

	Aethoxymethylen-derivat	Oxymethylen-derivat
des Acetessigäthers	Siedep. 265°	Siedep. 200°
„ Acetylacetons	„ 257°	„ 199°
„ Malonsäureäthers	„ 280°	„ 218°
„ Kamphers	„ 270°	„ 252°

Die drei Substanzen sind starke einbasische Säuren. Der Gehalt an ihnen in einer wässrig-alkoholischen Lösung kann durch Titration mit Normalalkali scharf ermittelt werden. Leicht und schon in der Kälte lösen sie sich in wässrigen Alkaliacetaten, indem sie die Essigsäure aus diesen Salzen austreiben. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Werth K höher als bei der Essigsäure gefunden. *Unter den nur aus C, H und O bestehenden Substanzen dürften diese wohl die ersten sein, die, ohne Carboxyl zu enthalten, den Monocarbonsäuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) an Stärke gleichkommen bezw. einzelne derselben übertreffen.*

Die Körper bilden schönkrystallisirende, farblose⁷⁾, neutral reagirende Salze, welche der Mehrzahl nach in Wasser löslich

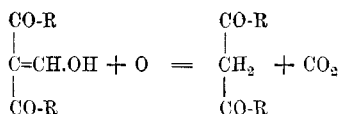
⁶⁾ Bei anderer Gelegenheit (diese Annalen **287**, 362) habe ich schon bemerkt, dass diese Regel durchaus gegen die Auffassung des Formanilids als Oxymethylenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=CH.OH}$ spricht. Formanilid siedet nicht niedriger, sondern im Gegentheil 82° höher als Aethoxymethylenanilin, wonach es doch wenig wahrscheinlich ist, dass zwischen diesen Körpern die Formelbeziehung

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=CH.OH} \quad \text{und} \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{-N=CH.OC}_2\text{H}_5$$

besteht.

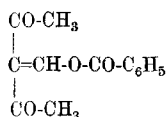
⁷⁾ Farblos, so weit nicht das Metall eine Färbung bedingt; die Alkali- und Erdalkalisalze der Triketone sind gelb.

sind. Die Alkalisalze werden durch Kochen mit Wasser in ameisen-saures Salz und die ursprüngliche Verbindung $R\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ zurückzerlegt. An die Ameisensäure erinnern diese Oxymethylen-körper durch ihre leichte Oxydirbarkeit; das krystallinische Acetylacetonderivat nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und zerfliesst zu einem Oel, welches beim Erhitzen stürmisch Kohlen-säure entwickelt. Glatte, nach dem Schema



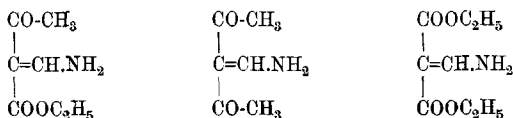
erfolgende Oxydation kann in allen drei Fällen durch gelindes Erwärmen mit Wasser und Silberoxyd erzielt werden.

Von *Acylderivaten* wurde nur das Benzoat des Oxymethylen-acetylacetons



dargestellt, ein krystallinischer Körper, welcher mit Alkalien langsam wieder in seine Bestandtheile zerfällt.

III. Amidomethylenverbindungen



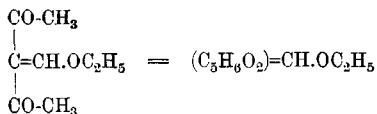
entstehen aus den Aethoxymethylenverbindungen, wenn man diese einige Stunden mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in Berührung lässt⁸⁾. Es sind krystallinische, im Vacuum destillirbare Substanzen, welche sich wie Säureamide — nicht wie Basen — verhalten; mit Alkalien erwärmt bilden

⁸⁾ Die dritte der obigen Verbindungen (Amidomethylenmalonsäure-äther) wurde schon von Ruhemann durch Spaltung des Dicarboxylglutaconsäureäthers mit Ammoniak dargestellt (Chem. Soc. **59**, 747).

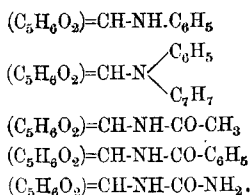
8 *Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.*

sie unter Ammoniakentwicklung rasch die Salze der Oxymethylenverbindungen zurück. Da sie auch an sich Metallderivate (beständige Kupfersalze und unbeständige Alkalisalze) liefern, kann ihr Gesamtcharakter am ersten dem des Formanilids verglichen werden.

Ebenso leicht reagiren mit den Aethoxymethylenkörpern Anilin und secundäre Basen, etwas schwieriger (erst bei 140° bis 150°) die Säureamide. Als Beispiele seien die Körper aufgeführt, welche aus Aethoxymethylenacetylaceton



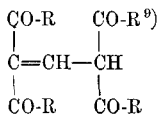
durch Einwirkung von Anilin, Benzylanilin, Acetamid, Benzamid und Harnstoff erhalten wurden:



Das Benzamidoderivat konnte auch aus der einfachen Amidomethylenverbindung durch Behandlung mit Pyridin und Benzoylchlorid gewonnen werden:

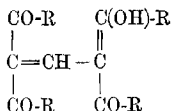


IV. Methenylverbindungen.

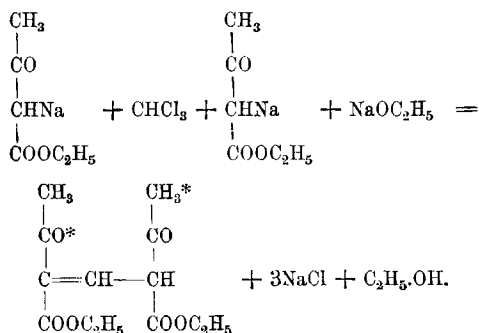


Zur Erklärung ihrer bekannten Synthese der Metaoxyvitinsäure aus Natracetessigäther, Chloroform und überschüssigem

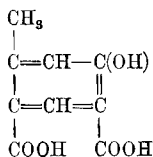
⁹⁾ Oder



Natriumäthylat nehmen Oppenheim und Pfaff¹⁰⁾ folgenden Zwischenvorgang an:



Durch nachfolgenden Wasseraustritt zwischen den mit einem Sternchen bezeichneten Gruppen kommt dann in leicht ersichtlicher Weise die Bildung der Metaoxyvitinsäure



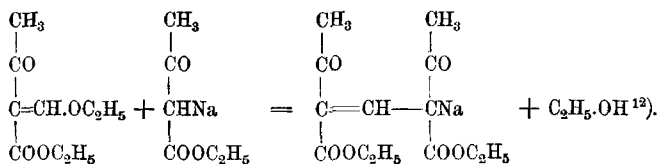
zu Stande.

So wahrscheinlich diese Auffassung auch ist und so sehr sie gestützt wird durch die spätere Conrad-Guthzeit'sche Synthese des Dicarboxylglutaconsäureäthers aus Natriummalonsäureäther und Chloroform¹¹⁾, so hat es weder Oppenheim und Pfaff noch Anderen, welche sich nachher mit dem Gegenstande beschäftigten, gelingen wollen, das vermuthete Zwischenproduct zu isoliren. Es war mir daher von Interesse zu finden, dass diese Verbindung in mässiger Menge beim Kochen von Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid mit überschüssigem Acetessigäther und reichlich beim Zusammenmischen von alcoholischem *Natracetessigäther* mit *Aethoxymethylenacetessigäther* gebildet wird:

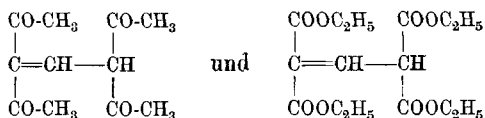
¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 934; vergl. auch Oppenheim und Precht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 318.

¹¹⁾ Diese Annalen **222**, 249.

10 Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.

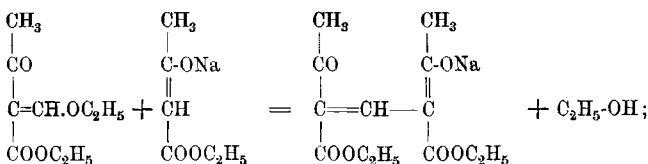


Durch analoge Vorgänge lässt sich von dem Acetylaceton und dem Malonsäureäther aus zu den Verbindungen



gelangen, von denen die letzte als Dicarboxylglutaconsäureäther schon lange bekannt ist. Ich nenne diese Körper *Methenylverbindungen*¹³⁾ (Methenylbisacetessigäther, Methenylbisacetylaceton u. s. w.), indem die Art ihrer Zusammenfügung genau dem von mir beschriebenen schrittweisen Aufbau des Methenyl-

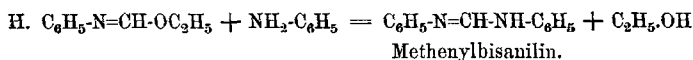
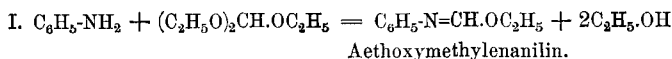
¹²⁾ Oder



auf Pseudomeriefragen ist in dieser Abhandlung nicht weiter eingegangen. Der besseren Uebersichtlichkeit wegen sind im Folgenden vorwiegend die oben im Text gegebenen Formeln benutzt.

¹³⁾ Die Namenbildung aus der Synthese halte ich für gerechtfertigt und zweckmässig in allen den Fällen, wo die Körper leicht in die bei der Synthese angewandten Componenten zurückzerfallen, weil der Name dann Bildung *und Verhalten* zugleich ausdrückt. Die Bezeichnung Dicarboxylglutaconsäureäther für den Methenylbismalonsäureäther ist weder eindeutig — es sind vier dicarboxäthylirte Glutaconsäureäther möglich —, noch giebt sie eine richtige Vorstellung von dem Verhalten, welches (namentlich hinsichtlich der Spaltungen) von dem der angenommenen Grundsubstanz (Glutaconsäureäther) doch wesentlich abweicht. — Aus denselben Gründen kann auch die Ruhemann'sche Art der Benennung, z. B. Amidoäthylendicarbonsäureäther für

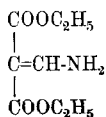
bisanilins (Methenyldiphenyldiamins) aus Anilin und Ortho-ameisenäther¹⁴⁾ entspricht:



Chemisch verhalten sich diese Methenylverbindungen noch wie ziemlich starke Säuren; sie lösen sich in Alkalicarbonaten und können mit n-Natron titirt werden; den Oxymethylenverbindungen indessen stehen sie in Hinsicht der Acidität doch schon erheblich nach. Die Alkalisalze sind gelb, nicht farblos, wie die der Oxymethylenkörper.

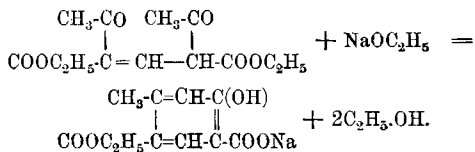
Eine gewisse Wichtigkeit für die Synthese dürften diese Methenylverbindungen noch erlangen vermöge ihrer Geneigtheit, durch innere Condensation in *Derivate des Benzols* und durch Umsetzung mit Ammoniak in *Pyridinabkömmlinge* überzugehen.

1) *Umwandlung in Benzolderivate.* Wie man nach der directen Synthese der Metaoxyvitinsäure aus Natracetessigäther und Chloroform vorausschen durfte, wird *Methenylbisacetessigäther* durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat ziemlich glatt in metaoxyvitinäthyläthersaures Natrium verwandelt:

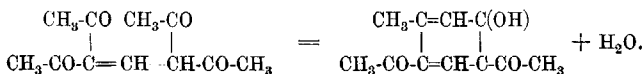


als keine glücklich gewählte gelten; Constitution, Bildung und Verhalten dieses Körpers finden sich in dem Namen „Amidomethylenmalonsäureäther“ klarer und richtiger ausgedrückt. — Bei „gemischten“ Methenylverbindungen, deren Darstellung übrigens noch nicht versucht wurde, wird, wie bei der Heumann'schen Nomenclatur der Azokörper, Methenyl besser in die Mitte des Wortes zu setzen sein, z. B. Acetessigäther-Methenyl-Acetylaceton für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)=\text{CH}\cdot(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$.

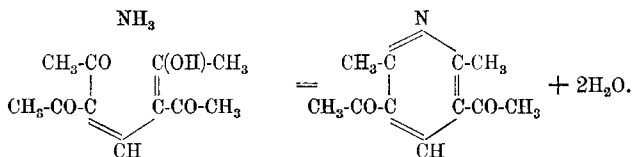
¹⁴⁾ Diese Annalen **287**, 362.



Methenylbisacetylaceton geht unter denselben Bedingungen in *Diacetylmetakresol*¹⁵⁾ über:

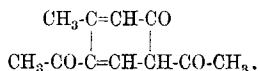


2) *Umwandlung in Pyridinderivate*¹⁶⁾. Als Beispiel diene die schon bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Umwandlung des *Methenylbisacetylacetons* durch wässriges Ammoniak in *Diacetylglutidin*:



Wie man sieht, entspricht das Verhalten des Orthoameisenäthers bei den vorbeschriebenen Condensationen völlig dem der Aldehyde, von denen ich, vor nunmehr 14 Jahren, gezeigt habe¹⁷⁾, dass sie mit Körpern von der Formel $\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ einerseits zu einfachen Alkyldenderivaten (entsprechend den Aethoxymethylderivaten) und andererseits zu Alkyldienbisverbindungen (entsprechend der Methenylbisverbindungen) zu-

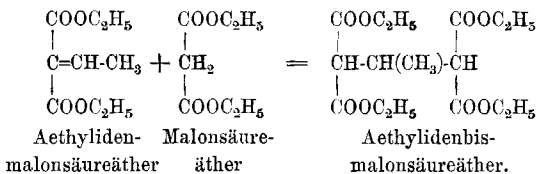
¹⁵⁾ Oder in das isomere Ketoderivat



¹⁶⁾ In naher Beziehung hierzu stehen die zahlreichen Arbeiten von Guthzeit und Ruhemann über die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarboxylglutaconsäureäther statthabende Bildung von Oxypyridinderivaten.

¹⁷⁾ Diese Annalen **218**, 121, 129, 145, 170; **237**, 268; zur Geschichte dieser Reaction vergl. auch Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2579.

sammentreten. Von den letzteren wies ich am Beispiele des Aethylidenbismalonsäureäthers damals nach, dass man sie — wie jetzt die Methenylkörper — sowohl direct als auch schrittweise, das heisst, durch nochmalige Addition von R-CO-CH₂-CO-R an das einfache Alkyliinderivat erhalten kann¹⁸⁾:

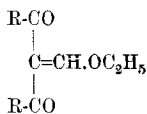


Günstigere Bedingungen für das Statthaben solcher Additionen wurden später von Michael¹⁹⁾ und Knoevenagel²⁰⁾ ermittelt; dem Letzteren haben die Alkyliidenbisverbindungen als Ausgangspunkte für seine interessanten Synthesen von Derivaten des Ketotetrahydrobenzols gedient.

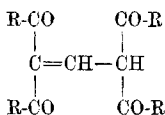
Den Parallelismus beider Reactionsreihen veranschaulicht die folgende Tabelle:

A. Synthesen mit Hülfe von Orthoameisenäther.

Aethoxymethylenderivat

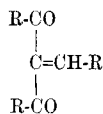


Methenylbisverbindung

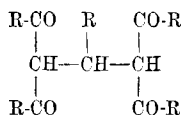


B. Synthesen mit Hülfe der Aldehyde.

Alkyliinderivat



Alkyliidenbisverbindung



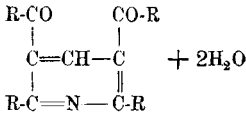
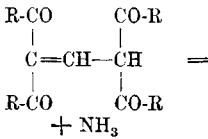
¹⁸⁾ Diese Annalen **218**, 158 (in Gemeinschaft mit Komnenos); Journ. f. pract. Chem. **35**, 413.

¹⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. **35**, 349; vergl. auch Wislicenus, diese Annalen **242**, 67.

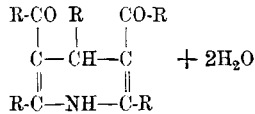
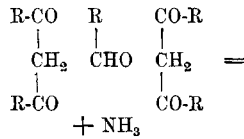
²⁰⁾ Diese Annalen **281**, 25 und spätere Mittheilungen. Man vergl. auch Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2053.

14 Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.

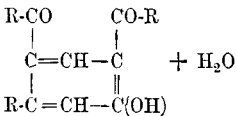
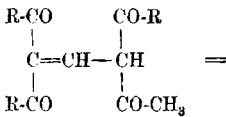
Synthese von Pyridinderivaten



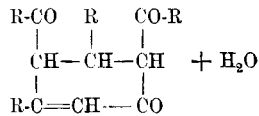
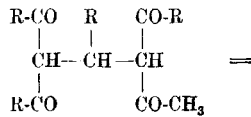
Synthese von Dihydropyridin-
derivaten (Hantzsch)



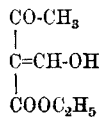
Synthese von Benzolderivaten



Synthese von Derivaten des Ketotetra-
hydrobenzols (Knoevenagel)



Die Oxymethylenverbindungen vom Typus des Oxymethylenacetessigäthers

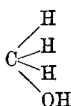


können als Ameisensäure betrachtet werden, in welcher der intraradical Sauerstoff durch ein mit zwei negativen Gruppen X ($-\text{CO-R}$ oder $-\text{COOC}_2\text{H}_5$) beladenes Kohlenstoffatom ersetzt ist:

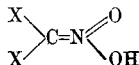
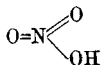


Da diese Körper sich in vieler Hinsicht der Ameisensäure ähnlich verhalten, da sie ferner noch kräftige einbasische Säuren sind — schwächere zwar als die Ameisensäure selbst, aber ebenso starke wie die Essigsäure und die höheren Homologen

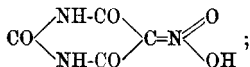
— so sieht man, dass die Gruppe $X_2C=$ auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom bezw. auf ein an dem letzteren haftendes Hydroxyl eine ähnliche, wenn auch nicht völlig so starke Wirkung ausübt, wie der vollwerthig gebundene Sauerstoff²¹⁾. Mit Beziehung auf den Methylalkohol kann das auch so ausgedrückt werden, dass es hinsichtlich des chemischen Charakters der Verbindungen keinen wesentlichen Unterschied macht, ob in dem Methylalkohol zwei Wasserstoffatome entweder durch Sauerstoff oder durch die Gruppe $X_2C=$ ersetzt sind:



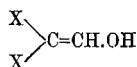
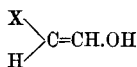
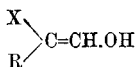
Eine interessante Bestätigung hierfür wird mir von meinem Freunde Herrn Professor Holleman in Groningen mitgetheilt. Angenommen in der Salpetersäure werde eines der Sauerstoffatome durch $X_2C=$ ersetzt



so sollte, wenn Obiges richtig ist, ein Körper resultiren, welcher annähernd (nicht ganz) so sauer ist wie die Salpetersäure selbst. Diese Gruppierung findet sich nun in der Nitrobarbitursäure



²¹⁾ Die früher beschriebenen Oxymethylenverbindungen mit nur *einer* negativen Gruppe X sind viel schwächere Säuren, am schwächsten sind die, welche neben X noch Alkyl (R) enthalten:

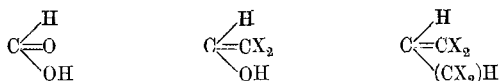


—————>
zunehmende Acidität.

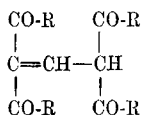
Dass die grössere oder geringere Negativität von X für die Acidität der Verbindung von wesentlichstem Einflusse ist, bedarf wohl kaum des Hinweises.

in der That hat die von Herrn Holleman vorgenommene Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zu dem an sich überraschenden, aber nach den obigen Darlegungen wohl zu verstehenden Resultate geführt, dass die Nitrobarbitursäure ungefähr die Stärke der Salzsäure besitzt.

Auch für die Methenylverbindungen ersieht man aus der Zusammenstellung



deutlich den Grund, weshalb diese Körper noch ziemlich starke Säuren sind. Die Structurformel

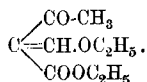


lässt dies weniger klar hervortreten. Auch hier ist es das anliegende $=\text{CX}_2$, welches die an sich nur schwach saure Gruppe $-\text{C}(\text{X}_2)\text{H}$ so beeinflusst, dass deren Wasserstoff leicht durch Metalle ersetzbar wird.

Mich nunmehr dem experimentellen Theile zuwendend bemerke ich, dass ich bei der Bearbeitung desselben nach einander von den Herren Dr. von Sekerine, Dr. Fette und Dr. Thomas als Privatassistenten in eifriger und geschickter Weise unterstützt worden bin. Ihnen wie auch Herrn Unterrichtsassistenten Dr. Haase, dessen Antheil an der Untersuchung sich bei den betreffenden Capiteln vermerkt findet, spreche ich für die geleistete Hülfe meinen besten Dank aus.

A. Derivate des Acetessigäthers.

1. Aethoxymethylenacetessigäther,



Je 130 g Acetessigäther (ein Molekül), 204 g Essigsäureanhydrid (zwei Moleküle) und 148 g Orthoameisenäther (ein Molekül) lässt man unter Rückfluss 30—40 Minuten lang ziemlich

lebhaft sieden, wobei die Mischung sich erst braun und später dunkelblutroth färbt. *Sofort nach dem Erhitzen* wird alles unter 195° Siedende — Essigäther, Essigsäure, sowie unveränderte Reste der Ausgangsmaterialien — möglichst rasch abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Unter 15 mm Druck geht ziemlich die ganze Menge (110 g) bei 145—155° über; bei nochmaligem Destilliren stellt sich der Siedepunkt scharf auf 149—151° ein. Die ganze Operation muss in einem Tage beendet sein; lässt man die Mischung nach dem Erhitzen längere Zeit stehen, so verbleibt beim Rectificiren ein bedeutender Rückstand von Methenylbisacetessigäther bezw. Zersetzungsproducten desselben und die Ausbeute sinkt auf weniger wie die Hälfte des angegebenen Betrages herab.

In kleinerer Menge (40 g aus 130 g Acetessigäther) wird die Verbindung auch beim Kochen des Aethergemisches mit Eisessig erhalten. Für sich allein wirken die beiden Aether beim Erhitzen nicht aufeinander ein.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0,203 g gaben 0,4342 CO₂ und 0,136 H₂O.
 II. 0,2124 g „ 0,4511 CO₂ „ 0,1437 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	58,06	58,33	57,92
H	7,53	7,44	7,51

Molekulargewichtsbestimmung.

1) Lösungsmittel Benzol.

0,6475 g bezw. 0,8732 g bewirkten beim Auflösen in 13,7 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung um 1,27° bezw. 1,68°.

2) Lösungsmittel Nitrobenzol.

0,1621 g bezw. 0,6202 g bewirkten für 16,8 g Nitrobenzol eine Erniedrigung um 0,35° bezw. 1,37°.

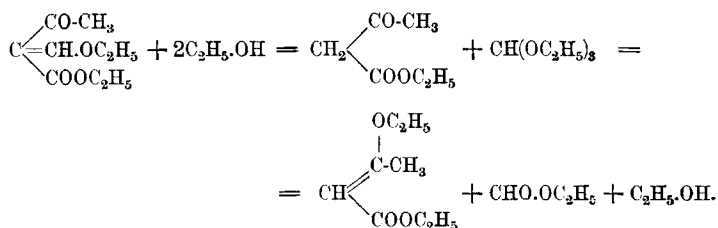
3) Lösungsmittel Eisessig.

0,3475 g bezw. 0,7591 g bewirkten für 14,6 g Eisessig eine Erniedrigung um 0,48° bezw. 1,10°.

Berechnet für C ₉ H ₁₄ O ₄	Gefunden					
	182	186	194	190	193	184
186						

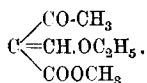
Frisch destillirt ist die Substanz eine farblose, glycoldicke Flüssigkeit, welche sich beim Aufbewahren gelbroth und später braunroth färbt. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie mit einiger Zersetzung bei 264—266° (Faden bis 100° im Dampf). In einer Kältemischung bleibt sie flüssig. Ihr specifisches Gewicht bei 15° ist 1,0737. Durch englische Schwefelsäure (einige Tropfen) wird sie dunkelbraunroth und nach einigem Stehen undurchsichtig schwarzgrün gefärbt (Unterschied von Oxymethylenacetessigäther). Von Natriumbisulfit wird sie nach einigem Schütteln unter gelinder Erwärmung gelöst; Mineral-säuren scheiden sie aus dieser Lösung nicht mehr ab.

Kochen mit Alkohol bewirkt keine Zersetzung; hingegen entsteht reichlich β -Aethoxycrotonsäureäther, wenn der Körper mit dem gleichen Gewicht Alkohol und einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure mehrere Stunden im Rohre auf 100° erhitzt wird. Der Alkohol spaltet zunächst wohl in Acetessigäther und Orthoameisenäther, aus denen dann durch erneute gegenseitige Einwirkung der Aethoxycrotonsäureäther erzeugt wird:



Ueber das Verhalten des Aethers gegen Wasser, Alkalien, Ammoniak, Anilin u. s. w. wird weiter unten berichtet werden.

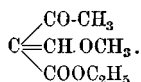
Aethoxymethylenacetessigsäuremethyläther,



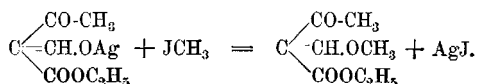
Acetessigsäuremethyläther, genau derselben Behandlung mit Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid unterzogen, ergab mit guter Ausbeute (50—60 pC. der Theorie) ein schwach

gelbröthlich gefärbtes Oel, welches unter 45 mm Druck bei 173—174° und unter gewöhnlichem Druck mit einiger Zersetzung bei 265—268° siedete.

2. Methoxymethylenacetessigäther,



Derselbe entsteht unter lebhafter Reaction, wenn das Silbersalz des Oxymethylenacetessigäthers mit Jodmethyl übergossen wird:

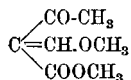


Bei Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die Heftigkeit der Einwirkung durch Verdünnen mit Aether und anfängliches Abkühlen zu mässigen und nachher einige Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Der Aether (ölförmig) siedet unter 19 mm Druck bei 150—152°.

0,2465 g gaben 0,5044 CO₂ und 0,156 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₂ O ₄	
C	55,82	55,80
H	6,97	7,03

Methoxymethylenacetessigsäuremethyläther,

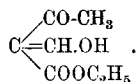


kann durch ein- bis zweistündiges Kochen von Acetessigsäuremethyläther mit Orthoameisensäuremethyläther und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gewonnen werden; den letzteren füllt man mit Wasser von 50—60°, so dass das den Siedepunkt der Mischung zu stark herunterdrückende Methylacetat entweichen kann. Der Aether ist ölförmig; Siedep. 150° bei 16 mm Druck.

0,2351 g gaben 0,4581 CO₂ und 0,1357 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{10}O_4$	
C	53,16	53,13
H	6,33	6,41

3. Oxymethylenacetessigäther,



In diesen Körper wandelt sich der Aethoxymethylenacetessigäther um, wenn man ihn einige Zeit (mehrere Stunden oder Tage je nach der Menge) mit Wasser unter öfterem Durchschütteln in Berührung lässt. Sehr rasch findet die Umwandlung beim Schütteln mit Sodalösung oder der einem Molekül NaOH entsprechenden Menge Normalnatronlauge statt; in diesem Falle muss der Aether natürlich durch Ansäuern aus der entstandenen Lösung gefällt werden. Zur *Darstellung* benutzt man am besten das folgende Verfahren:

Concentrirtes wässriges Kupferacetat wird mit dem Aethoxymethylenäther unter mehrmaligem Durchschütteln so lange stehen gelassen, bis das Ganze in einen Brei des blaugefärbten Kupfersalzes des Oxymethylenäthers verwandelt ist. Die Abscheidung des Salzes beginnt sofort und ist nach einer halben bis einer Stunde beendet; die überstehende Flüssigkeit muss dann noch grün gefärbt sein, ein Zeichen, dass Kupferacetat in genügendem Ueberschusse angewandt wurde. Das Salz wird scharf abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen, worauf man es in noch feuchtem Zustande in Aether suspendirt und durch verdünnte Schwefelsäure, welche allmählich und unter gutem Schütteln zugefügt wird, zersetzt. Nach erfolgter Lösung des Salzes trennt man die ätherische Schicht von der Kupfervitriollösung, trocknet sie über Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und fractionirt den Rückstand im Vacuum. Die gesammte Menge geht innerhalb eines oder zweier Grade über. Die Ausbeute ist gut und der Aether, wie die folgenden Analysen zeigen, völlig rein.

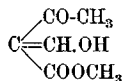
I. 0,1979 g gaben 0,3848 CO₂ und 0,1147 H₂O.

II. 0,1757 g „ 0,341 CO₂ „ 0,102 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₀ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	53,16	53,03	52,93
H	6,33	6,44	6,45

Der Aether ist ein farbloses, schwach nach Acetessigäther riechendes und in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel vom spec. Gew. 1,141 bei 15°. Beobachtete Siedepunkte: 95° bei 21 mm Druck, 106° bei 33 mm Druck, 200° bei 750 mm Druck; kleinere Mengen können unter gewöhnlichem Druck ohne stärkere Zersetzung destillirt werden. Beim Aufbewahren ist der Körper viel haltbarer als das Aethylderivat und nimmt nur langsam eine hellröthliche bis hellbräunliche Färbung an. Die Löslichkeit in Wasser ist gering (0,6 g in 100 g Wasser von gewöhnlicher Temperatur). Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine dunkelgelbrothe bis blutrothe Färbung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst den Aether mit blassgelber Farbe; beim Erhitzen wird reichlich Kohlenoxyd entbunden. Auch von concentrirtem Natriumbisulfit wird er nach einigem Schütteln klar gelöst. Das sonstige chemische Verhalten ist weiter unten in einem besonderen Abschnitte beschrieben.

Oxymethylenacetessigsäuremethyläther,



wurde, ebenfalls unter Vermittelung des Kupfersalzes, aus dem correspondirenden Aethoxymethylenäther dargestellt. Farbloses Oel; Siedep. 110° bei 57 mm Druck und 185° bei 750 mm Druck; spec. Gew. 1,186 bei 15°. Präparate von verschiedener Darstellung ergaben bei der Analyse immer ein geringes Plus an Kohlenstoff.

I. 0,181 g gaben 0,3372 CO₂ und 0,0946 H₂O.

II. 0,1947 g „ 0,3614 CO₂ „ 0,0994 H₂O.

III. 0,1526 g „ 0,284 CO₂ „ 0,0754 H₂O.

IV. 0,1697 g „ 0,3173 CO₂ „ 0,0871 H₂O.

	Berechnet für $C_6H_8O_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	50,00	50,81	50,62	50,76	50,99
H	5,56	5,81	5,67	5,49	5,70

4. Chemisches Verhalten und Abkömmlinge des Oxymethylenacetessigäthers.

Der Aether verhält sich, wie schon in der Einleitung bemerkt, wie eine starke Säure. Von wässrigen Alkalicarbonaten wie auch von Bicarbonaten wird er leicht und schon in der Kälte gelöst; selbst in Kaliumacetat löst er sich bei einigem Schütteln klar auf, indem er die Essigsäure aus diesem Salz in Freiheit setzt. Calcium- und Baryumsalz können, wie bei einer Carbonsäure, durch Neutralisiren der wässrig-alkoholischen Lösung in der Wärme mit Calcium- und Baryumcarbonat erhalten werden. Die Lösung des Körpers in wässrigem Alkohol röthet intensiv blaues Lakmuspapier; alkalische Reaction (mit scharfem Farbenumschlag) tritt erst nach Zusatz eines Moleküls Natron ein, so dass man die Menge des Aethers durch Titration genau ermitteln kann.

- I. 3,16 g des Aethers, in 100 ccm 50procentigem Alkohol gelöst und mit Lakmustinctur versetzt, erforderten zum Eintritt der Blaufärbung 19,9 ccm (berechnet 20 ccm) n-Natronlauge.
- II. 2,17 g, in gleicher Concentration gelöst und mit Phenolphthalein versetzt, erforderten zum Eintritt der Rothfärbung 13,6 ccm n-Natron (berechnet 13,7 ccm).

Die stark saure Natur des Körpers erhellt auch aus der elektrischen Leitfähigkeit seiner wässrigen Lösung, welche Herr Professor Hollem an in Groningen zu bestimmen die Freundlichkeit hatte. Die Messungen geschahen bei $3,7^{\circ}$.²²⁾ μ be-

²²⁾ Diese niedrige Temperatur wurde gewählt, weil bei höherer eine theilweise Spaltung der Substanz in Acetessigäther und Ameisensäure (vergl. darüber im Folgenden) zu befürchten war. In der That wurde bei $23,5^{\circ}$ ein rasches, wohl nur durch eine solche Spaltung zu erklärendes Wachsen des Werthes für K wahrgenommen.

deutet das Molekularleitungsvermögen; v die Anzahl Liter, in denen ein Grammolekül der Substanz gelöst ist; 100 m den Ionisationsgrad in Procenten, K die Ostwald'sche Dissociationsconstante.

v	μ	100 m	K	Temperatur $3,7^\circ$ $\mu_\infty = 202,6.$
64,1	8,68	4,28	0,0030	
128,2	12,22	6,03	0,0030	
256,4	17,22	8,50	0,0031	
512,8	23,76	11,73	0,0030	

Die Substanz ist also stärker sauer als Essigsäure (man vergleiche hierzu die spätere Bemerkung beim Oxymethylenacetylaceton²³⁾).

Salze. — Die Alkali- und Erdalkalisalze des Körpers sind farblos, wie dies allgemein bei den Oxymethylenverbindungen der Fall zu sein scheint, während die Salze der Triketone gelbgefärbt sind.

Kaliumsalz, $(C_6H_8O_3)=CH.OK.$ — Eine Lösung des Aethers in dem dreifachen Volumen Alkohol, unter Eiskühlung all-

v	μ	100 m	K	Temperatur $23,5^\circ$ $\mu_\infty = 342$
26	9,37	2,74	0,00297	
52	14,33	4,20	0,00354	
104	20,83	6,09	0,00380	
208	29,56	8,64	0,00393	
416	43,01	12,58	0,00433	
33,3	10,29	3,01	0,002800	
66,7	15,07	4,41	0,003044	
133,3	22,00	6,43	0,003315	
266,6	31,96	9,35	0,003613	

Die Anfangswerthe 0,00297 und 0,0028 — geltend für eine Lösung, die noch keine Viertelstunde alt ist — stimmen gut mit den obigen überein, die späteren sind beträchtlich höher.

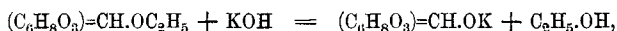
²³⁾ Ueber das Verhalten des Oxymethylenacetessigäthers und Oxymethylenmalonsäureäthers gegen schnelle elektrische Schwingungen vergl. die kürzlich erschienene Abhandlung von P. Drude, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 954. Beide Substanzen zeigen die den hydroxylhaltigen Körpern eigene anomale elektrische Absorption.

mählich mit der berechneten Menge starken alkoholischen Kalis versetzt, erstarrte zu einem weissen Brei, welcher von der Mutterlauge abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz in weissen Warzen ab.

0,6254 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,2757 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5O_4K$	
K	19,90	19,77

Das Salz ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol nur mässig, in Aether kaum löslich; die wässrige Lösung reagirt völlig neutral. — Bequem lässt sich das Kaliumsalz auch aus dem Aethoxymethylenacetessigäther erhalten:



indem man zu dessen mit Eis abgekühlter concentrirter alkoholischer Lösung allmählich die berechnete Menge alkoholischen Kalis zutropfen lässt; nach zehn Minuten ist die Mischung zu einem dicken Brei erstarrt. Dem so dargestellten Salz haftet indessen eine gelbliche Färbung an, die sich auch durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht ganz beseitigen lässt.

Ammoniaksalz, $(C_6H_5O_3)=CH.ONH_4$. — 10 g des Oxymethylenäthers löst man in 50 ccm Aether, kühlt mit Eis ab und lässt allmählich 8 ccm concentrirten (mindestens 33 procentigen) wässrigen Ammoniaks zutropfen. Den entstandenen weissen Brei saugt man ab, löst ihn in warmem Alkohol und fällt das Salz mit Aether wieder aus.

0,1796 g der vacuumtrocknen Substanz gaben 12,9 ccm Stickgas bei 18° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5O_4.NH_4$	
N	8,00	8,06

Schneeweisse, kurze Nadelchen, leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, kaum löslich in Aether. Schmelzpunkt im Capillarrohre 104—105°; direct nach dem Schmelzen findet eine Trübung wie von ausgeschiedenem Wasser statt. Im Va-

cuum erhitzt sublimirt das Salz, ohne vorher zu schmelzen, in wolligen Nadelchen.

Baryumsalz, $[(C_6H_8O_3)=CH.O]_2Ba$. — Leicht erhaltbar durch Lösen des Oxymethylenäthers in der berechneten Menge Normal-Natronlauge und Zufügen von Chlorbaryum, worauf nach wenigen Minuten das Baryumsalz in weissen Körnern und Warzen auszukrystallisiren beginnt. Rascher noch, als schweres krystallinisches Pulver, scheidet es sich ab, wenn man die gemischten Lösungen auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in der Wärme erhält man es in büschelförmig vereinigten kurzen Prismen. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei.

0,3739 g, lufttrocken, gaben 0,1632 $BaCO_3$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_9O_4)_2Ba$	
Ba	30,37	30,35

Das **Calciumsalz** ist ein weisser, pulvriger bis käsiger Niederschlag, der sich auf Zusatz von mehr Wasser klar löst. — **Magnesiumchlorid** bewirkt in der Lösung des Natriumsalzes einen weissen, amorphen, aber fast gleich sich wieder lösenden Niederschlag; nach zwei bis drei Minuten oder sofort beim Erwärmen fällt dann das **Magnesiumsalz** als dichter krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe charakteristische Verhalten zeigen **Zink-, Mangan-, Nickel- und Kobaltchlorid**; das **Mangansalz** ist canariengelb, das **Nickelsalz** weissgrün, das **Kobaltsalz** fleischfarben.

Silbersalz, $(C_6H_8O_3)=CH.OAg$. — In concentrirteren (nicht in stark verdünnten) Lösungen des Natriumsalzes bewirkt Silbernitrat einen weissen, pulvrigen bis käsigen Niederschlag, der sich auf Zufügen von viel Wasser wieder klar löst. Das Salz ist erheblich beständiger wie Silberformiat; mit einiger Vorsicht — das Filtrat ist sofort abzukühlen — kann es aus heissem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisirt werden und kommt beim Erkalten in hübschen feinen Nadelchen heraus. Bei längerem Kochen findet natürlich Reduction zu metallischem Silber statt.

I. 0,2803 g gaben 0,1141 metallisches Silber.

II. 0,335 g „ 0,1366 metallisches Silber.

	Berechnet für $C_7H_9O_4 \cdot Ag$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	40,75	40,71	40,77

Das *Kupfersalz*, $[(C_6H_8O_3)=CH.O]_2Cu$, fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zu der Lösung des Natriumsalzes als voluminöser blauer Niederschlag aus (unter dem Mikroskop feine Nadelchen). Wie bereits erwähnt, kann es auch aus dem Aethoxymethylenäther durch Schütteln mit Kupferacetatlösung erhalten werden. In Wasser (kaltem) ist es unlöslich; aus heissem Alkohol, Benzol oder Chloroform krystallisirt es beim Erkalten in kleinen kornblumenblauen Prismen oder Täfelchen, welche durch Zwillingsbildung oft zu kreuz- oder schwalbenschwanzförmigen Gestalten verwachsen sind. Das vacuumtrockne Salz (Schmelzp. 156°) ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,2045 g gaben 0,333 CO_2 und 0,0909 H_2O .0,2517 g „ 0,0525 CuO .

	Berechnet für $(C_7H_9O_4)_2Cu$	Gefunden
C	44,57	44,44
H	4,77	4,94
Cu	16,71	16,63

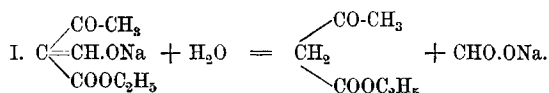
Das *Kupfersalz des Oxymethylenacetessigsäuremethyläthers*, $[(C_5H_6O_3)=CH.O]_2Cu$, krystallisirt aus heissem 80 procentigem Methylalkohol in glänzenden kornblumenblauen Plättchen vom Schmelzp. $207-208^\circ$.

0,2942 g gaben 0,4531 CO_2 und 0,1151 H_2O .

	Berechnet für $(C_6H_7O_4)_2Cu$	Gefunden
C	41,26	42,00
H	4,01	4,35

Spaltungen des Oxymethylenacetessigäthers. — Eine Lösung des Oxymethylenäthers (16 g) in der berechneten Menge Normal-Natronlauge war nach viertelstündigem Kochen völlig zersetzt. Ein Oel hatte sich ausgeschieden, das mit Aether aufgenommen und

destillirt wurde; durch seinen Siedepunkt (180—183°) und die charakteristische Kupferverbindung²⁴⁾ wurde es als *Acetessigäther* erkannt (Menge 11 g). Die neutral reagirende wässrige Lösung enthielt *ameisensaures Salz*. Die Spaltung war also ausschliesslich nach der folgenden Gleichung erfolgt:



Etwas anders verlief die Zersetzung, als 10 g des freien Aethers mit dem doppelten Gewicht Wasser auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt wurden. Nach zwei bis drei Stunden war das meiste Oel verschwunden; aus der gelbbraunlichen Lösung schied sich beim Erkalten ein krystallinischer Körper (1,5 g) ab, welcher abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse und der bei 162—163° liegende Schmelzpunkt zeigten, dass *Triacetylbenzol*²⁵⁾ C₆H₃(CO.CH₃)₃ vorlag.

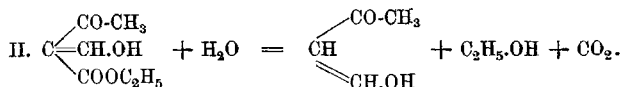
0,1831 g gaben 0,4709 CO₂ und 0,0972 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₃	
C	70,59	70,14
H	5,88	5,89

In der von dem Triacetylbenzol abgesaugten Lösung war reichlich Acetessigäther und Ameisensäure vorhanden. Ein Theil des Oxymethylenäthers hatte sich also nach Gleichung I zersetzt, ein anderer war in Kohlensäure, Alkohol und *Oxymethylenaceton* zerfallen und letzteres hatte sich in schon bekannter Weise zu Triacetylbenzol condensirt:

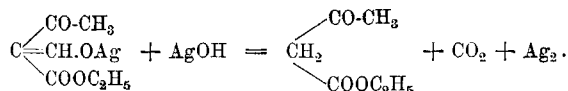
²⁴⁾ Schmelzp. 194—196°. Conrad (diese Annalen **188**, 271) giebt den Schmelzpunkt des Kupferacetessigäthers zu 182° an; für das reine, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirte Salz fand ich indessen auch den eben angegebenen höheren Schmelzpunkt; die Art des Erhitzens, ob rasch oder langsam, dürfte hier wohl von einigem Einfluss sein.

²⁵⁾ Claisen und Stylos, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1145.



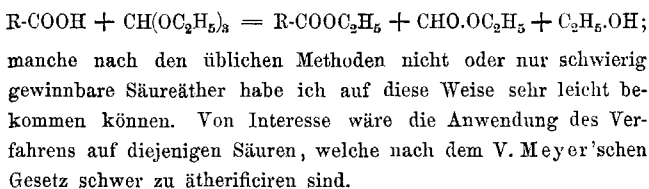
Beständiger wie gegen Wasser ist das Natriumsalz gegen Alkohol, von dem es bei blossem Kochen nicht merklich angegriffen wird; beim Erhitzen damit im Rohre auf 100° wird es langsam (in einigen Tagen) in Natracetessigäther und Ameisenäther zerlegt, unter Nebenbildung von etwas Kohlenoxyd.

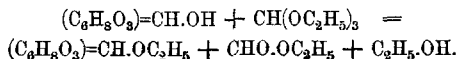
Oxydation des Oxymethylenacetessigäthers. — Der Aether (5,3 g) wurde in Normal-Natronlauge (zwei Molekülen) gelöst und mit Silbernitrat (zwei Molekülen) versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade stellte sich bald eine lebhafte, etwa 20 Minuten andauernde Entwicklung von *Kohlensäure* (600 ccm) ein; mit Wasserdämpfen konnte dann *Acetessigäther* (3,5 g, isolirt aus dem Destillat als Kupfersalz) übergetrieben werden. Der stattgehabte Zerfall entspricht der Gleichung:



Rückumwandlung des Oxymethylenäthers in den Aethoxy-methylenäther lässt sich erzielen 1) durch Erhitzen des Silber-salzes mit Jodäthyl auf 100°, 2) indem man den Oxymethylen-äther längere Zeit mit Orthoameisenäther in solcher Weise kocht, dass die entstehenden niedrigsiedenden Producte (Ameisen-äther und Alkohol) abdestilliren können²⁶⁾:

²⁶⁾ Durch die gleiche Behandlung wurde — mit mässiger Ausbeute wie im obigen Falle — aus Oxymethylenkampher (C₁₀H₁₄O)=CH.OH dessen Aethyläther (C₁₀H₁₄O)=CH.OC₂H₅ erhalten. Sehr gut eignet sich dieses Verfahren zur Aetherification der Carbonsäuren:





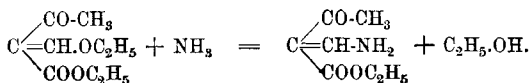
Der bei dem letzteren Verfahren resultirende rothbräunliche Rückstand wurde im Vacuum destillirt; die Analyse der Fraction bei 155° und 18 mm Druck ergab:

0,200 g gaben 0,4276 CO₂ und 0,1346 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₁₄ O ₄	
C	58,06	58,31
H	7,53	7,47

5. Amidomethylenacetessigäther (C₆H₅O₃)=CH.NH₂ und Derivate desselben²⁷⁾.

Das Amidoderivat kann leicht und mit guter Ausbeute (80—90 pC. der Theorie) aus Aethoxymethylenacetessigäther durch Behandeln mit Ammoniak in der Kälte gewonnen worden:



Dem in einer Flasche befindlichen Aethoxymethylenäther wird allmählich und unter häufigem Schütteln das gleiche Volumen (oder etwas mehr) von starkem (circa 19 procentigem) absolut alkoholischem Ammoniak zugefügt. Die verstopfte Flasche lässt man 12 Stunden stehen, giesst den Inhalt dann in eine Schale und verdunstet den Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure. Nach 24 Stunden ist ein fester krystallinischer Kuchen entstanden, den man, um Spuren anhaftenden Oeles zu entfernen, auf porösen Tellern verreibt. Zur Reinigung löst man die Substanz in der doppelten Menge Benzol, filtrirt, versetzt mit niedrigsiedendem Ligroin, bis eben eine Trübung entsteht und nimmt diese durch ein paar Tropfen Aether wieder weg. Bei ruhigem Stehen krystallisirt das Amid in prachtvollen farblosen Tafeln aus; bei Anwendung von Essig-

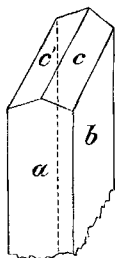
²⁷⁾ Die meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Körper sind von Herrn Dr. E. Haase dargestellt worden.

äther statt Benzol werden lange, flache, spröde Prismen erhalten. Analysen der lufttrocknen Substanz ergaben folgende Zahlen:

- I. 0,3232 g gaben 0,6316 CO₂ und 0,2042 H₂O.
 II. 0,1702 g „ 0,3349 CO₂ „ 0,1126 H₂O.
 III. 0,3023 g „ 24,1 cem Stickgas bei 20° und 740 mm Druck

	Berechnet für C ₇ H ₁₁ NO ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	53,50	53,20	53,65
H	7,01	7,02	7,35
N	8,92	—	8,86

In der angegebenen Weise umkrystallisirt bildet die Verbindung schöne glänzende Tafeln von monoklinem Habitus, mit zwei zu einander anscheinend rechtwinkligen Pinakoiden a und b und einem stumpfwinkligen Doma (Prisma) c. Aus der Lösung herausgenommen verlieren die Krystalle bald ihren Glanz, daher genaue Winkelmessungen nicht möglich waren; für die Zone c/b wurden *annähernd* die folgenden Werthe gefunden: $b : c = 77^\circ$, $c : c' = 30^\circ$, $c' : b = 72^\circ$.²⁵⁾



Der Körper schmilzt bei 55° und destillirt im Vacuum (15 mm Druck) fast unzersetzt bei 176—179°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Ligroin. Auffallend ist sein Verhalten gegen Wasser; beim Schütteln damit in der Kälte löst er sich ganz leicht auf, scheidet sich aber nach einiger Zeit (mehreren Minuten oder Stunden je nach der Concentration) als voluminöser Brei von feinen Nadeln wieder ab. Eine Aenderung des Schmelzpunktes findet dabei nicht statt, wie auch die Substanz ihre Leichtlöslichkeit in Wasser zurückerlangt, wenn man sie nach erfolgter Ausscheidung absaugt und im Exsiccator trocknet.

Die Verbindung verhält sich wie ein Säureamid, nicht wie eine Base. Beim Auflösen in der berechneten Menge alko-

²⁵⁾ Die krystallographischen Angaben verdanke ich Herrn Privatdocenten Dr. Dannenberg.

holischen Kalis entwickelt sie schon in der Kälte Ammoniak und nach einigem Stehen und gelindem Erwärmen erstarrt die Mischung zu einem krystallinischen Brei (Kaliumsalz des Oxymethylenacetessigäthers). — Ein *Kaliumsalz des Amids* $(C_6H_8O_3)=CH.NHK$ kann durch vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der abgekühlten ätherischen Lösung erhalten werden; ein voluminöser Brei scheidet sich ab, welcher, wenn man ihn absaugt, in Wasser löst und gelinde erwärmt, reichlich Ammoniak entwickelt. — Eine hervorragend schöne Verbindung ist das *Kupfersalz* $[(C_6H_8O_3)=CH.NH]_2Cu$, leicht gewinnbar durch Zufügen von wässrigem Kupferacetat zu der concentrirten Lösung des Amids in Alkohol. Es fällt ein röthlichvioletter Niederschlag aus, welcher sich beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in prächtige dunkelamethystfarbene Blättchen und Schuppen verwandelt. Das Salz schmilzt unter Zersetzung (Aufschäumen) unscharf bei 195—198°. Die folgende Analyse bezieht sich auf lufttrockne Substanz.

0,4145 g gaben 28 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

0,6144 g „ 0,1287 CuO.

	Berechnet für $(C_7H_{10}NO_3)_2Cu$	Gefunden
N	7,47	7,72
Cu	16,80	16,70

Amidomethylenacetessigsäuremethyläther, $(C_5H_6O_3)=CH.NH_2$, wurde in ganz entsprechender Weise aus äthoxymethylenacetessigsäurem Methyl durch Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak dargestellt. Glänzende flache kurze Nadeln (aus heissem Benzol); Schmelzp. 109°.

0,2137 g gaben 0,3945 CO₂ und 0,125 H₂O.

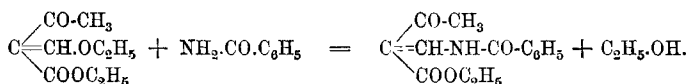
	Berechnet für $C_5H_6NO_3$	Gefunden
C	50,35	50,34
H	6,29	6,49

Benzoylderivat des Amidomethylenacetessigäthers, $(C_6H_8O_3)=CH.NH.CO.C_6H_5$ (*Benzamidomethylenacetessigäther*). — Auf

zweierlei Weise ist diese Verbindung von meinem Mitarbeiter Herrn Dr. Haase dargestellt worden:

1) Durch *Benzoylirung des Amidomethylenäthers*. Der letztere wurde mit Pyridin (ein Molekül) übergossen und die flüssige Mischung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt, wobei baldiges Erstarren eintrat. Nach dreistündigem Stehen wurde das salzsaure Pyridin durch Wasserzusatz gelöst und die ungelöst bleibende Benzoylverbindung abgesaugt. Die Ausbeute entsprach nahezu der Theorie; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir den Körper in derben Nadeln und kurzen Prismen von schwach gelblicher Farbe. Schmelzpunkt 95° .

2) *Aus Aethoxymethylenacetessigäther und Benzamid*:



Ein äquimolekulares Gemenge der beiden Substanzen wurde im Oelbade eine Stunde lang auf 150° erhitzt, wobei sich Alkohol (2,5 g aus 10 g Aethoxymethylenäther) abspaltete. Das rückständige dunkelrothbraune Oel erstarrte beim Uebergiessen mit Alkohol zu einer krystallinischen Masse. Durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle konnte die dem abgesaugten Product anhaftende röthliche Färbung einigermaßen beseitigt werden. Der Schmelzpunkt lag auch hier bei 95° .

I. 0,208 g gaben 0,4906 CO_2 und 0,1039 H_2O .

II. 0,673 g „ 32,6 ccm Stickgas bei 16° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	
C	64,37	64,32
H	5,75	5,55
N	5,36	5,45

Acetamidomethylenacetessigäther, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)=\text{CH-NH-CO-CH}_3$.
— Aethoxymethylenacetessigäther wird mit der berechneten Menge Acetamid im Oelbade 10—20 Minuten (bis zur beendeten Alkoholabspaltung) erhitzt, unter langsamer Steigerung der Temperatur von 100° auf 140° . Dem bräunlichen, nach dem

Erkalten erstarrenden Rückstände entzieht man durch Verrühren mit wenig Aether und Absaugen das Meiste der färbenden Bestandtheile; eine dann noch vorhandene Gelbfärbung kann nur schwierig (durch Umkrystallisiren aus heissem Aether unter Zusatz von Ligroin, durch nochmalige Krystallisation aus wenig Essigäther in der Wärme und schliessliches Kochen mit Thierkohle in wässrig-alkoholischer Lösung) beseitigt werden. — Farblose, lange Nadeln vom Schmelzp. 88° .

0,2037 g gaben 0,4069 CO_2 und 0,1235 H_2O .

0,3284 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_4$	
C	54,27	54,47
H	6,53	6,73
N	7,04	7,32

Harnstoffderivat, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)=\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ (*Carbamidomethylenacetessigäther*). — Kann leicht durch 5—10 Minuten langes Zusammenschmelzen des Aethoxymethylenäthers mit Harnstoff im Oelbade bei 140° gewonnen werden. Das erstarrte Rohproduct wird mit Aether und dann mit etwas kaltem Alkohol ausgelaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. — Blendend weisse Krystallblättchen; schmilzt bei $191\text{--}192^{\circ}$ und zersetzt sich etwas höher erhitzt unter Gasentwicklung.

0,1997 g gaben 0,3512 CO_2 und 0,1093 H_2O .

0,1943 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 16° und 732 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	
C	48,00	47,95
H	6,00	6,08
N	14,00	14,26

Anilid des Oxymethylenacetessigäthers, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)=\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Den Aethoxymethylenäther²⁹⁾ löst man in der doppelten Menge absoluten Aethers, fügt unter Eiskühlung allmählich die berechnete Menge Anilin zu und lässt die Mischung, nachdem sie 12 Stunden gestanden hat, im Vacuum verdunsten. Den

²⁹⁾ Der Oxymethylenäther verhält sich ebenso.

festen Rückstand krystallisirt man aus siedendem Ligroin um. Schöne glänzende, hellgelbe Täfelchen vom Schmelzp. 45—46°. Wird in alkoholischer Lösung von Kupferacetat tiefdunkelgrün gefärbt.

0,2738 g gaben 0,6708 CO₂ und 0,1616 H₂O.

0,2993 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	Gefunden
C	66,95	66,82
H	6,44	6,56
N	6,01	6,09

Anilid des Oxymethylenacetessigsäuremethyläthers, (C₅H₆O₃)=CH.NH.C₆H₅. — In ganz entsprechender Weise aus Aethoxymethylenacetessigsäuremethyläther dargestellt und aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet die Verbindung weisse, strahlig gruppirte Nadeln vom Schmelzp. 84—85°.

0,2798 g gaben 0,6747 CO₂ und 0,154 H₂O.

0,3203 g „ 18,7 ccm Stickgas bei 18° und 734 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	Gefunden
C	65,75	65,76
H	5,94	6,12
N	6,39	6,50

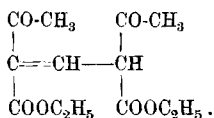
Paratoluidid des Oxymethylenacetessigsäuremethyläthers, (C₅H₆O₃)=CH.NH.C₆H₄.CH₃(p). — Kurze weisse Prismen (aus siedendem Ligroin); Schmelzp. 86—87°.

0,3473 g gaben 18,9 ccm Stickgas bei 19° und 738 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₅ NO ₃	Gefunden
N	6,01	6,06

Auch secundäre Amine (Methyl- und Benzylanilin, Diphenylamin, Piperidin) wirken leicht auf Aethoxymethylenacetessigsäure ein, doch konnten die Producte (zähflüssige Oele) nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

6. Methenyl-bis-acetessigäther,

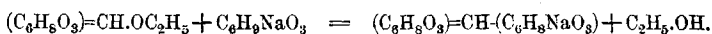


In mässiger Menge entstand dieser Körper, als eine im Verhältnisse von 2 : 1 : 3 Molekülen bereitete Mischung von Acetessigäther, Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid einen halben Tag lebhaft am Rückflusskühler gekocht wurde. Bei nachherigem Durchschütteln des dunkelrothbräunlichen flüssigen Kolbeninhaltes mit wässrigem Natriumcarbonat resultirte neben ungelöst bleibendem aufschwimmendem Oele eine gelbrothe wässrige Lösung, in welcher Essigsäure eine allmählich erstarrende Fällung von dem Methenyläther hervorrief. Es hatte also theilweise Umsetzung nach der folgenden Gleichung:

$$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 = (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3)=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3) + 3\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$$

stattgefunden.

Bei weitem glatter und reichlicher erhält man die Verbindung, indem man Aethoxymethylenacetessigäther bei gewöhnlicher Temperatur auf alkoholischen Natracetessigäther einwirken lässt:



Durch Lösen von 3,2 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol und Zumischen von 18 g Acetessigäther bereitet man sich eine Lösung von Natracetessigäther und versetzt dieselbe unter Eiskühlung *allmählich* mit 20 g des Aethoxymethylenäthers, nachdem man denselben zuvor mit dem gleichen Gewichte Alkohol verdünnt hat. Drei bis vier Stunden wird die Mischung — zweckmässig in einer offenen Schale, damit der Alkohol theilweise abdunsten kann — stehen gelassen; sie hat dann, ohne etwas abzuscheiden, eine durch eine Nebenreaction verursachte gelbrothe Farbe³⁰⁾ angenommen. Man verdünnt nun mit Wasser,

³⁰⁾ Diese Färbung tritt um so stärker auf, je mehr der Aethoxymethylenäther dem Natracetessigäther gegenüber vorwaltet. Intensive Rothfärbung bis zur Undurchsichtigkeit findet z. B. statt, wenn

kühlt auf 0° ab und fügt verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Fällung beendet ist. Letztere, anfangs ölig, aber rasch zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrend, wird nach zwei-stündigem Stehen abgesaugt. Zur Entfernung beigemengter färbender Substanzen wird sie in einem Mörser nochmals mit Wasser verrieben, colirt, scharf abgepresst und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 120 pC. vom Gewicht des angewandten Aethoxymethylenäthers.

Für die Analyse wurde die Substanz erst aus heissem Ligroin (Siedep. 70—100°) und dann aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

- I. 0,1482 g gaben 0,3126 CO₂ und 0,0902 H₂O.
 II. 0,156 g „ 0,3303 CO₂ „ 0,0947 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	57,78	57,53	57,74
H	6,67	6,76	6,75

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2995 g bzw. 0,5501 g bewirkten beim Auflösen in 13,53 g Eisessig eine Gefrierpunktserniedrigung um 0,31° bzw. 0,57°.

Berechnet	Gefunden	
270	278	278

Der Körper, eine farblose oder sehr schwach ins Gelbliche gefärbte Substanz, schmilzt bei 96°. Von siedendem Wasser wird er in geringer Menge, von Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht gelöst. Aus heissem Ligroin oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt er beim Erkalten in kleinen, kurzen, oft warzig angeordneten Prismen. Die alkoholische Lösung wird von einer Spur Eisenchlorid blauviolett bis braunviolett gefärbt. Verdünnte wässrige Alkalien und Alkalicarbonate lösen die

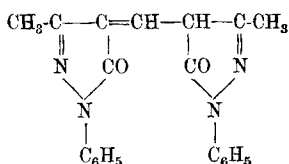
man umgekehrt wie oben verfährt, d. h. die Natracetessigätherlösung langsam zu dem Aethoxymethylenäther zugiebt. Daher auch die obige Vorschrift etwas mehr Natracetessigäther als theoretisch erforderlich verwenden lässt.

Substanz leicht und mit gelber Farbe auf³¹⁾; durch Kohlensäure wird sie, ein Zeichen ihrer stark sauren Beschaffenheit, aus diesen Lösungen nur langsam und unvollständig gefällt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt färbt sie sich dunkelroth und wird bei gesteigerter Temperatur völlig zersetzt. Auch beim Aufbewahren ist sie nicht haltbar; nach einigen Wochen oder Monaten findet man sie in eine durchsichtige, zähe, hellbräunliche Masse verwandelt.

Die wässrig-alkoholische Lösung röthet blaues Lakmuspapier und kann mit Normal-Alkali und Phenolphthaleïn, unter Eintritt scharfen Farbenumschlages, titirt werden.

2,7 g, in 20 ccm heissen Alkohols gelöst und nach dem Erkalten mit 20 ccm Wasser verdünnt, erforderten zur Rothfärbung 10,1 ccm n-Natron (berechnet 10 ccm).

Im Anschlusse an das vorbeschriebene Methenylderivat sei noch erwähnt, dass auch *Methylphenylpyrazolon* (das gewöhnliche aus Acetessigäther und Phenylhydrazin) mit Orthoameisenäther leicht reagirt³²⁾ unter Bildung der Methenylverbindung



In reichlicher Menge (70 pC. der Theorie) entsteht dieses *Methenyl-bis-methylphenylpyrazolon*, wenn das einfache Pyrazolon zu zwei Molekülen mit dem dreifachen Gewicht Eisessig und mit Orthoameisenäther (ein Molekül) einige Stunden auf dem Drahtnetz gekocht wird. Nach dem Erkalten saugt man die bräunliche Krystallmasse ab, wäscht mit Alkohol und Aether und krystallisirt aus siedendem Essigäther um.

I. 0,1548 g gaben 0,4013 CO₂ und 0,0727 H₂O.

II. 0,286 g „ 0,7378 CO₂ „ 0,1385 H₂O.

III. 0,1507 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.

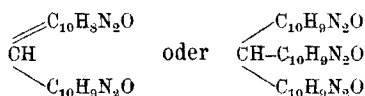
³¹⁾ Beim Kochen färbt sich diese Lösung dunkel gelbroth.

³²⁾ Nach einem Versuche des Herrn P. A. Driessen.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_4O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,39	70,70	70,36
H	5,03	5,21	5,38
N	15,64	—	15,74

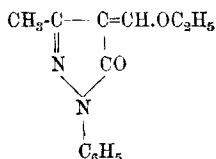
Hübsche orangegelbe bis hellbräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181°; schwerlöslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und kaltem Eisessig. Die Lösung in heissem Alkohol, wenn mit Natronlauge versetzt, bleibt beim Zufügen von Wasser klar; erst durch Säuren wird die Verbindung wieder gefällt.

Ein Körper von denselben Eigenschaften (Schmelzp. 180°) ist von Besthorn und Knorr³³⁾ aus Natriummethylphenylpyrazolon und Chloroform erhalten worden. Knorr lässt es dahingestellt, ob ihm die Formel



zukommt. Nach den neu ausgeführten Analysen darf die erste Formel wohl als sicher gestellt betrachtet werden³⁴⁾; die zweite würde verlangen 69,93 pC. C, 5,26 pC. H und 15,79 pC. N.

Den Aethoxymethylenäther des Pyrazolons

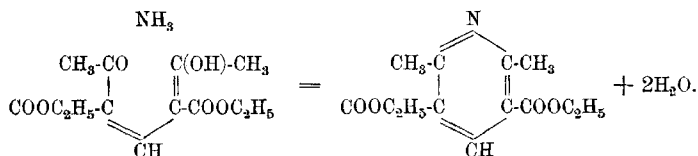


habe ich nicht erhalten können; derselbe scheint so leicht auf das noch vorhandene Pyrazolon unter Bildung des Methenyl-derivates einzuwirken, dass seine Isolirung nicht möglich ist.

³³⁾ Diese Annalen **238**, 156 und 184.

³⁴⁾ Bei Niederschrift dieser Zeilen erhalte ich das neueste Heft des Journ. f. pract. Chem., worin (**55**, 169) Stolz einige Molekulargewichtsbestimmungen mittheilt, welche ebenfalls die complicirtere Formel $C_{51}H_{28}N_6O_3$ ausschliessen.

7. Umwandlung des Methenyl-bis-acetessigäthers in
Lutidindicarbonsäureäther.



Ein äquimolekulares Gemenge von Methenylbisacetessigäther, Ammoniumacetat und Eisessig wurde in einem Kölbchen am Rückflusskühler einige Zeit über freier Flamme gekocht und dann destillirt. Das Thermometer stieg bald bis auf 280° und von da ab bis 310° ging ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches nach kurzem Stehen zu einer schönen Krystallmasse erstarrte. Durch Absaugen des anhaftenden Oeles auf Tellern und Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Methylalkohol resultirte der Körper in farblosen, bei 73° schmelzenden Nadeln, deren Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen, der Formel des Lutidindicarbonsäureäthers entsprach. Die Ausbeute betrug etwa 50 pC. der Theorie.

- I. 0,1575 g gaben 0,3585 CO₂ und 0,0975 H₂O.
 II. 0,1384 g „ 0,3144 CO₂ „ 0,0865 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₇ NO ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	62,15	62,08	61,95
H	6,77	6,88	6,94

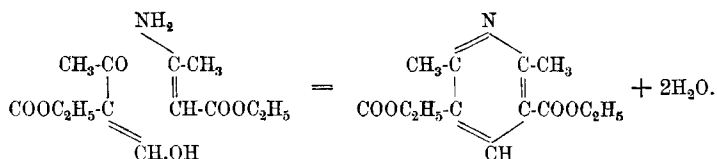
Der Schmelzpunkt des Aethers, seine Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure und Wiederfällbarkeit mit Ammoniak, ferner die Eigenschaften der aus ihm resultirenden Dicarbonsäure lassen keinen Zweifel, dass die Substanz identisch ist mit dem Lutidindicarbonsäureäther, den einerseits Engelmann³⁵⁾ und andererseits Griess und Harras³⁶⁾ auf anderen Wegen darstellten und der nach diesen anderen Bildungs-

³⁵⁾ Diese Annalen **231**, 50.

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2740. Vergl. auch Weiss, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1307.

weisen nur der $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureäther sein kann. Durch diese Umwandlung ist also die Constitution des Methenylbisacetessigäthers mit Sicherheit festgestellt.

Auch vom *Aethoxymethylenacetessigäther* aus kann leicht der Uebergang in die Pyridinreihe bewirkt werden, indem man ihn mit der berechneten Menge *Paramidoacetessigäther* erst einige Zeit auf dem Wasserbade und dann einige Minuten über freier Flamme bis zum Kochen erhitzt. Bei nachherigem Destilliren geht ein bedeutender Antheil bei 280—310° über, den man in der beschriebenen Weise auf reinen Lutidindicarbonsäureäther verarbeiten kann. Die Umsetzung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt, in welcher der besseren Uebersicht wegen statt des Aethoxymethylenderivates die Oxymethylenverbindung selbst gesetzt ist:



8. Innere Condensation des Methenyl-bis-acetessigäthers.

Die Ringschliessung kann bei dem Methenyläther leicht dadurch bewirkt werden, dass man seiner Lösung in wenig Alkohol alkoholisches Natriumäthylat (drei Moleküle) zufügt und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler kocht. Nach zwei bis drei Stunden hat sich dann reichlich, die ganze Flüssigkeit durchsetzend, eine schwach bräunliche, bröcklich-gelatinöse Masse abgeschieden. Das Erwärmen wird acht bis neun Stunden fortgesetzt, worauf man erkalten lässt und so lange Eiswasser zufügt, bis sich bei gutem Durchschütteln alles Feste gelöst hat. Nunmehr neutralisirt man mit Essigsäure und verdampft auf ein geringes Volumen; deutlich ist dabei ein phenolartiger Geruch zu bemerken, der wohl von etwas entstandenem Metakresol herrührt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer strahlig-krystallinischen, aus langen,

flachen Prismen zusammengesetzten Masse. Nach einigem Stehen wird dieses Salz, von welchem 6 g aus 9 g des Methenyläthers erhalten wurden, abgesaugt und zur Entfernung färbender Substanzen mit etwas Aether gewaschen.

Einfacher ist die folgende Darstellungsweise, insofern man sich dabei die vorherige Bereitung des Methenyläthers erspart. 3,2 g Natrium löst man in 60 g Alkohol absolutus, mischt 18 g Acetessigäther zu und versetzt unter Eiskühlung allmählich mit 20 g Aethoxymethylenacetessigäther. Diese Mischung lässt man fünf Stunden stehen³⁷⁾, versetzt sie dann mit einer Lösung von 5 g (entsprechend zwei Atomen) Natrium in 100 g Alkohol und kocht fünf Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Ausscheidung der festen Substanz beginnt hier schon nach 20—30 Minuten; auch sieht man, wie die Rothfärbung, die die Lösung anfänglich zeigt, beim Kochen immer heller wird; schliesslich ist die Flüssigkeit nur noch hellbräunlich gefärbt. Hierauf löst man das Feste durch Zufügen von Eiswasser und verfährt im Sonstigen wie schon angegeben. Die Ausbeute (17 g Salz aus 20 g Aethoxymethylenäther) entspricht ziemlich der bei dem anderen Verfahren.

Das Salz, in kaltem Wasser nur mässig löslich, wurde durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in der Wärme gereinigt. Beim Erkalten und längerem Stehen schied es sich in prächtigen weissen, aus langen, feinen Prismen zusammengesetzten Kugeln und Halbkugeln ab. Es reagirte neutral und schmolz unter Bräunung und Aufschäumen bei 230—231°.

Die bei der Analyse des *lufttrocknen* Salzes erhaltenen Zahlen entsprachen *annähernd* der Formel $C_{11}H_{11}O_5Na + 3H_2O$.

I. 1,1232 g, bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, verloren 0,1985 g.

	Berechnet für	Gefunden
$C_{11}H_{11}O_5Na + 3H_2O$		
<u>3H₂O</u>	18,00	17,67

³⁷⁾ Dieses mehrstündige Stehenlassen vor dem Zusatz des überschüssigen Natriumäthylats ist nothwendig; bei directem Zusatz und Kochen ist die Ausbeute an dem Salz nur eine minimale.

42 Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.

II. 0,3438 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,5613 CO₂ und 0,1823 H₂O.

III. 0,6334 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,1505 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₇ O ₈ Na	
C	44,00	44,53
H	5,66	5,89
Na	7,67	7,72

Da die kleinen Abweichungen vielleicht einer geringen Verwitterung des Salzes zuzuschreiben waren, wurde das bei 100° im Vacuum getrocknete Salz analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmten nun genau auf die Formel C₁₁H₁₁O₅Na.

I. 0,2543 g des wasserfreien Salzes gaben 0,4993 CO₂ und 0,104 H₂O.

II. 0,4452 g gaben 0,1283 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₁ O ₅ Na	
C	53,66	53,55
H	4,47	4,54
Na	9,35	9,38

Das entwässerte Salz ist sehr hygroskopisch und nimmt beim Liegen an der Luft rasch wieder an Gewicht zu.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes wird durch Baryumchlorid das *Baryumsalz* (C₁₁H₁₁O₅)₂Ba + 4H₂O als weisser, feinkrystallinischer und sich gut absetzender Niederschlag gefällt. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in sehr kleinen, meist zu Warzen gruppirten Blättchen. Wasser- und Baryumbestimmung des lufttrocknen Salzes ergaben:

0,8312 g verloren bei 100° im Vacuum 0,0892 g.

0,3511 g gaben 0,1045 BaCO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₁ H ₁₁ O ₅) ₂ Ba + 4H ₂ O	
4H ₂ O	10,99	10,73
Ba	20,92	20,70

Das *Silbersalz* ist ein weisser, voluminöser Niederschlag, schlecht filtrirbar und daher am besten durch Decantiren auszuwaschen. Zur Analyse diente vacuumtrockne Substanz.

0,5184 g gaben 0,1678 metallisches Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{11}O_5Ag$	
Ag	32,63	32,37

Die Säure selbst wurde durch verdünnte Schwefelsäure aus der Natriumsalzlösung als weisser Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus siedender 30 procentiger Essigsäure oder heissem Toluol liess sie sich gut reinigen; aus dem ersteren Lösungsmittel kam sie beim Erkalten in glänzenden kleinen Blättchen, aus dem anderen in flachen Nadeln heraus. Sie schmolz bei 185—186°; in ihrer alkoholischen wie auch in der heissgesättigten und dann wieder abgekühlten wässrigen Lösung wurde durch Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung hervorgerufen. In kaltem Wasser ist die Säure schwer, in heissem mässig löslich.

I. 0,2332 g gaben 0,503 CO_2 und 0,1131 H_2O .

II. 0,2235 g „ 0,4823 CO_2 „ 0,1067 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{11}H_{12}O_5$	I.	II.
C	58,93	58,83	58,85
H	5,36	5,39	5,30

Die innere Condensation des Methenylbisacetessigäthers hatte also nicht zu der Metaoxyvitinsäure $C_9H_8O_5$ geführt, deren Bildung ich erwartet hatte, sondern zu einer Säure, welche nach ihrer Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_5$ und nach der durch die Formel der Salze nachgewiesenen Monobasicität der Monoäthyläther von jener³⁸⁾ sein konnte. Alsdann musste die Säure sich zu Metaoxyvitinsäure verseifen lassen und wurde daher das Natriumsalz mit überschüssigem wässrigem Aetznatron

³⁸⁾ Diese Monoäthyläthersäure ist, wie ich sehe, auf anderem Wege inzwischen auch von H. Meister dargestellt worden, ebenso der im Folgenden beschriebene Diäthyläther der Metaoxyvitinsäure. Die von Meister angegebenen Schmelzpunkte (177° für die Aethersäure und 45° für den Diäthyläther) sind ein paar Grade niedriger als die von mir beobachteten. (Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 354.)

(vier Molekülen) einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung, welche sich hierbei etwas ins Bräunliche gefärbt hatte, wurde schliesslich mit viel Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der voluminöse, feinkrystallinische, etwas gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und nach gutem Auswaschen aus heissem 80 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die in kleinen Nadelchen herauskommende Säure ergab nach dem Trocknen bei 100°, wobei keine Gewichtsabnahme stattfand, die folgenden Zahlen:

0,3101 g gaben 0,6268 CO₂ und 0,111 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₉ O ₅	
C	55,10	55,13
H	4,08	3,98

Die Identität der Säure mit *Metaoxywitisäure* ergibt sich aus den folgenden Eigenschaften. In kaltem Wasser ist sie kaum, in siedendem weitaus schwerer löslich als die vorbeschriebene Aethersäure. Beim Erhitzen im Reagircyylinder sublimirt sie theilweise und theilweise zersetzt sie sich unter Verbreitung intensiven Kresolgeruchs. Im Capillarrohre erhitzt, bleibt sie bis 300° ziemlich unverändert, färbt sich zwischen 300° und 310° grau und zersetzt sich schliesslich unter Bräunung und Zusammensintern. Die heissgesättigte und dann wieder abgekühlte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich-violett gefärbt. Durch Destillation der Säure mit überschüssigem Aetzkalk wurde reines Metakresol erhalten.

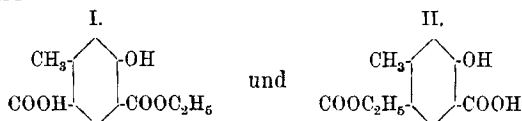
Den damals noch nicht bekannten³⁹⁾ *Diäthyläther der Metaoxywitisäure* stellte ich durch Erhitzen des im Vorigen beschriebenen Silbersalzes der Aethersäure mit Jodäthyl im Rohre auf 100° dar. Durch Extrahiren des Rohrinhaltes mit Aether und Verdunstenlassen wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, welcher durch Umkrystallisiren aus niedrigsiedendem Ligroin ziemlich leicht zu reinigen war. Der Aether bildet farblose Plättchen vom Schmelzp. 50—51°.

³⁹⁾ Vergl. die vorhergehende Anmerkung.

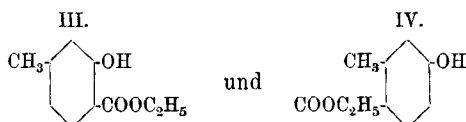
0,2829 g gaben 0,6415 CO₂ und 0,1543 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₆ O ₅	Gefunden
C	61,90	61,84
H	6,35	6,06

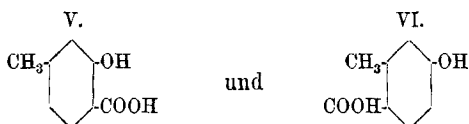
Es verblieb nun noch die *Constitution der Aethersäure* festzustellen, da ja zwei isomere Monoäthyläther der Metaoxyvitinsäure



möglich sind. I müsste durch Kohlensäureabspaltung einen Homosalicylsäureäther (III) liefern, II einen Homoparaoxybenzoäther (IV):



Die diesen Aethern zu Grunde liegenden Säuren



sind beide bekannt⁴⁰⁾ und trotz der fast zusammenfallenden Schmelzpunkte (177° und 177—178°) leicht von einander zu unterscheiden; Säure V (3-Oxy-paratoluylsäure, γ -Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure) krystallisirt wasserfrei, ist löslich in Chloroform und giebt mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung; Säure VI (5-Oxy-o-toluylsäure, m-Homoparaoxybenzoësäure) krystallisirt mit $\frac{1}{2}$ H₂O, ist unlöslich in Chloroform und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die gewünschte Kohlensäureabspaltung konnte nun leicht durch einfaches Kochen der Aethersäure (im Kolben mit

⁴⁰⁾ Vergl. Beilstein's Handb., 3. Aufl. **2**, 1544 u. 1549, Säure 6 u. 13.

Steigrohr auf dem Drahtnetze) erzielt werden. Die anfangs stürmische Gasentwicklung war nach einer Viertelstunde beendet; beim Destilliren ging das Meiste bei 300—320° über, während etwas bräunliche Schmiere im Kolben blieb. Die weisse krystallinische Masse, zu welcher das Destillat sofort erstarrte, wurde abgepresst und aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So resultirte der *Monocarbonsäureäther* in kurzen weissen Nadelchen vom Schmelzpt. 92—93°; eine genaue Bestimmung ergab den Siedep. zu 306—308° (Faden b. 140° im Dampf). Weder die alkoholische Lösung des Aethers noch eine wässrige Auskochung gaben mit Eisenchlorid Violettfärbung; es trat nur schwache Gelbbraunfärbung ein. Die Analyse stimmte genau auf die Formel $C_{10}H_{12}O_3$.

0,2455 g gaben 0,598 CO_2 und 0,1442 H_2O .

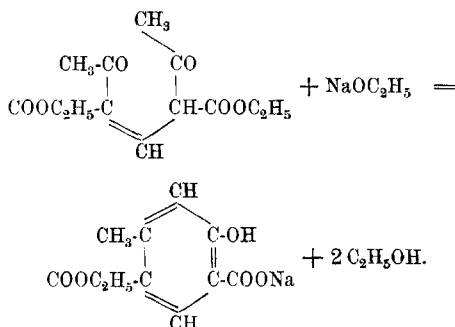
	Berechnet	Gefunden
C	66,66	66,43
H	6,66	6,53

Aus den angegebenen Eigenschaften durfte, im Hinblick auf den grossen Siedepunktunterschied zwischen Salicylsäureäther (231°) und Paraoxybenzoëäther (298°) und unter Berücksichtigung der Thatsache, dass nur Salicylsäure, nicht die Paraoxybenzoësäure mit Eisenchlorid eine Violettfärbung giebt, schon ziemlich sicher geschlossen werden, dass in dem Aether ein Homologes des Paraoxybenzoëäthers und nicht des Salicylsäureäthers vorlag. Um indess ganz sicher zu gehen, wurde durch Verseifung noch die freie Säure dargestellt. Aus siedendem Wasser krystallisirte dieselbe in warzig vereinigten kleinen Nadelchen; sie schmolz scharf bei 177°, nachdem von 130° ab Wassertröpfchen in der Capillare sichtbar waren; in Chloroform war sie unlöslich; mit Eisenchlorid trat keine Violettfärbung ein. Beim Erhitzen auf 100° verlor sie ein halbes Molekül Krystallwasser.

1,1878 g nahmen ab um 0,0656 g.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_8O_3 + \frac{1}{2} H_2O$	
5,59	5,52

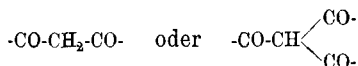
Die Säure ist also identisch mit der Homoparaoxybenzoesäure. Für die Aethersäure folgt hieraus die Formel II und muss somit die innere Condensation des Methenyl-bis-acetessigäthers durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



9. Farbstoffsäuren aus dem Aethoxymethylenacetessigäther⁴¹⁾.

Mehrfach hatte ich beim Erwärmen des Aethoxymethylenäthers mit alkalischen Agentien (festem Kaliumcarbonat, Kaliumphenolat, Kaliumacetat) das Auftreten einer intensiven Rothfärbung

⁴¹⁾ Schon öfters sind aus Körpern, welche die Gruppierung



enthalten, Substanzen (meist Condensationsproducte) erhalten worden, deren Alkalisalze intensiv gefärbt sind. Aus den farblosen *acetonoxalsäuren* Salzen entstehen bei Wasserentziehung blauviolette Metallderivate von der empirischen Formel $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Me}'$ (Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 128); *Malonsäure*, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt, zeigt eine an Fluorescein erinnernde schöne Fluorescenz (Kleemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2030); die Bildung eines blaugefärbten Natriumsalzes wurde von v. Richter bei der Behandlung von *Natracetessigäther* oder *Natriummalonsäureäther* mit Dinitrobrombenzol wahrgenommen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2470); *Phthalylmethan* (Diketohydrinden) condensirt sich nach Wislicenus leicht zu Anhydro-bis-diketohydrinden, das sich in Alkalien mit prachtvoll rothvioletter Farbe löst (diese Annalen **277**, 362).

wahrgenommen. Am schönsten trat sie beim Erhitzen des Aethers mit festem Natracetessigäther ein und zwar schien das Verhältniss von zwei Molekülen des Aethoxymethylenäthers und einem Molekül Natracetessigäther das der Farbstoffbildung günstigste zu sein. Eingehendere Versuche zeigten, dass die unter diesen Bedingungen erfolgende Rothfärbung auf der Bildung eines Natriumsalzes beruht, welches die Formel $C_{18}H_{19}O_3Na$ besitzt und aus dessen dunkelblutrother wässriger Lösung sich mit Essigsäure eine orangegelbe Säure $C_{18}H_{20}O_8$ fällen lässt. Diese Säure — im Folgenden als *Xanthophansäure* bezeichnet — kann als ein unter Austritt von drei Molekülen Alkohol entstandenes Condensationsproduct von zwei Molekülen Aethoxymethylenacetessigäther und einem Molekül Acetessigäther aufgefasst werden; ihre Bildung würde demnach durch die Gleichung



zu erläutern sein.

Als Nebenproduct tritt ein Natriumsalz $C_{27}H_{25}O_{12}Na$ von äusserst hervorstechenden Eigenschaften auf, von prachtvollem grünem Bronzeglanz in festem Zustande, tiefdunkelblau in seinen Lösungen. Die daraus leicht isolirbare Säure, die ich wegen der blauen Farbe ihrer Salzlösungen als *Glaukophansäure* bezeichne, hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{26}O_{12}$; sie scheint also aus drei Molekülen Aethoxymethylenacetessigäther und zwei Molekülen Acetessigäther unter Austritt von sechs Molekülen Alkohol entstanden zu sein:



Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieser Verbindungen konnten bis jetzt nicht gewonnen werden. Selbst die empirischen Formeln der beiden Säuren, obgleich ich sie durch sorgfältige Analyse der Salze und durch Molekulargewichtsbestimmungen möglichst zu stützen versucht habe, möchten noch weiterer Bestätigung bedürftig sein.

Xanthophansäure, $C_{18}H_{20}O_8$.

Je 15,2 g feingepulverten Natracetessigäther übergiesst man in einem mit aufsteigendem Rohre versehenen Kölbchen mit 37,2 g Aethoxymethylenacetessigäther. Bald tritt spontane Erwärmung (auf circa 40°) und dunkelgelbrothe Färbung ein. Die Mischung wird nun eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade erwärmt; unter Blasenwerfen, welches durch Entweichen von Alkoholdämpfen⁴²⁾ und eine mässige Gasentwicklung verursacht wird, schmilzt sie zu einer dickflüssigen tiefdunkelrothen Masse zusammen; im reflectirten Lichte zeigt dieselbe schönen Cantharidenglanz, während sie in der Durchsicht — da, wo sie von den zurückfliessenden Alkoholtropfen gelöst wird — neben der dunkelrothen Grundfarbe einen eigenthümlichen Stich zugleich ins Grünbraune und Rosaroth erkennen lässt. Durch Erwärmen mit 80 ccm Wasser löst man den Haupttheil der Schmelze, entleert in ein Becherglas und erwärmt das ungelöst Gebliebene nochmals mit 30 ccm Wasser⁴³⁾. Die vereinigten Lösungen werden auf 0° abgekühlt und mit Essigsäure versetzt, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Unter Verschwinden der Rothfärbung bezw. Umschlag in ein schmutziges Braun scheidet sich ein höchst voluminöser braungrüner Niederschlag ab, den man nach halbstündigem Stehen durch ein Leinwandfilter absaugt. Zur Entfernung der Mutterlauge wird er auf dem Trichter mit einem Pistill so fest wie möglich zusammen-

⁴²⁾ Durch einen besonderen Versuch (mit denselben Mengenverhältnissen wie oben) wurde festgestellt, dass die entweichenden Dämpfe reiner Alkohol sind; das durch einen Kühler verdichtete Destillat, von welchem 8 g erhalten wurden, versiedete vollständig bei $76-78^{\circ}$; mit Kochsalzlösung war es ohne Trübung mischbar (Abwesenheit von Essigäther). Die Menge des entwickelten Gases war verhältnissmässig gering (500 ccm) und muss sein Auftreten daher einer Nebenreaction zugeschrieben werden; nach der Trübung, welche es in Barytwasser hervorrief, schien es Kohlensäure zu enthalten.

⁴³⁾ Ich theile die Vorschrift ausführlich mit, da ihre Ausmittlung eine mehrmonatliche Arbeit verursacht hat, welche ich einem späteren Bearbeiter dieses Gebietes ersparen möchte.

gedrückt, einige Male mit Wasser gewaschen und dann auf Thonteller gebracht. Nach halbtägigem Auftrocknen füllt man die Masse, die nun eine dunkelolivengrüne Farbe zeigt, in einen Kolben und schüttelt mit 300 g Chloroform gut durch. Während die Hauptmenge — eben die Xanthophansäure — mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht, bleibt ein prächtig goldgrün glänzendes Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird, ungelöst zurück. Das Ganze wird in einen Scheidetrichter gebracht und, nachdem die suspendirten Wassertropfen sich oben angesammelt haben, durch ein mit Chloroform befeuchtetes Faltenfilter filtrirt. (Letzteres mit dem darauf befindlichen grünen Salz lässt man nachher an der Luft austrocknen; das Salz kann dann leicht abgelöst werden.) Aus der filtrirten Lösung wird durch Abdestilliren auf dem Wasserbade das meiste Chloroform entfernt; den Rest entleert man in eine Schale, verdampft auf ein sehr geringes Volumen, kühlt die Schale äusserlich mit Eis gut ab und fügt niedrigsiedendes Ligroïn zu, so lange als die dadurch bewirkte bräunliche Ausscheidung noch zunimmt⁴⁴⁾. Nach einer Stunde saugt man ab, drückt fest zusammen und wäscht mit anfangs wenig, nachher mehr Spiritus so oft aus, bis das Product eine orangegelbe Farbe zeigt und die Mutterlauge nicht mehr dunkelbraungrün, sondern bräunlich abläuft. Da die Substanz Wasser und Alkohol hartnäckig zurückhält, muss sie längere Zeit im Vacuum oder im Dampfschranke getrocknet werden. Die Ausbeute aus 112 g Aethoxymethylenacetessigäther betrug 40 g; daneben wurden 8 g des grünen Salzes erhalten.

Zu den folgenden Analysen diente Substanz, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und dann im Vacuum getrocknet worden war.

⁴⁴⁾ Oder man dampft auf dem Wasserbade völlig ein, kühlt ab und verrührt den braunen schmierigen Rückstand mit Aether, worin die Substanz ebenfalls sehr schwer löslich ist. Auf diese Weise lässt sich auch aus der abgesaugten Ligroïnmutterlage, nachdem man sie völlig eingedunstet hat, noch ein erheblicher Theil der Säure gewinnen:

I. 0,2889 g gaben 0,627 CO₂ und 0,1409 H₂O.

II. 0,4102 g „ 0,8943 CO₂ „ 0,2037 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ O ₈	Gefunden	
		I.	II.
C	59,34	59,19	59,46
H	5,49	5,42	5,52

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Nitrobenzol⁴⁵⁾.

Substanzmenge auf 18,54 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew.
0,1284 g	0,140°	349	—
0,1679 g	0,175°	365	364
0,2311 g	0,250°	352	—

Die Säure schmilzt bei 143—144°. In Wasser ist sie kaum, in Aether und niedrigsiedendem Ligroin spärlich, in kaltem Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Von kaltem Alkohol wird sie nur wenig gelöst, von heissem ziemlich reichlich; in höchst voluminöser und dabei sehr charakteristischer Form — halbkugelig vereinigten, zarten, orangegelben bis bräunlichgelben Nadeln — scheidet sie sich beim Erkalten wieder ab. Die alkoholische Lösung färbt die Haut intensiv roth mit einem Stich ins Rosaviolette; Eisenchlorid ruft in der Lösung eine dunkelbraunrothe Färbung hervor. Englische Schwefelsäure löst die Substanz mit dunkelrother Farbe; beim Erwärmen tritt eine schöne Fluorescenz (gelbroth in der Durchsicht, moosgrün in auffallendem Lichte) ein.

Beobachtet wurde die Bildung der Säure ferner, als Aethoxymethylenacetessigäther (zwei Moleküle) mit feingepulvertem Kaliumacetat (ein Molekül) und etwas Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Die äusseren Erscheinungen dabei und auch die weitere Verarbeitung der Schmelze waren dieselben wie bei dem anderen Verfahren; als

⁴⁵⁾ Bestimmungen in Eisessig und Benzol ergaben etwas höhere Zahlen, bis zu 388.

Nebenproduct trat auch hier das grüne Salz auf, doch war die Menge von diesem wie auch von der gelben Säure geringer als bei der anderen Methode. Der Vorgang dürfte wohl auf eine durch den Alkohol veranlasste partielle Rückspaltung des Aethoxymethylenäthers zu Acetessigäther zurückzuführen sein.

Von Ammoniak und Alkalicarbonaten, beim Erwärmen auch von Kaliumacetat, wird die Säure mit dunkelrother Farbe gelöst. Die Lösungen, wenn einigermassen concentrirt, sind undurchsichtig, stark verdünnte zeigen in der Durchsicht den schon erwähnten charakteristischen Stich zugleich ins Gelbe und Rosaroth. Sofern sie kein überschüssiges *kaustisches* Alkali enthalten, können sie ohne Zersetzung gekocht werden; durch Essigsäure wird aus ihnen die Säure unverändert wieder gefällt.

Die *Alkalisalze* sind leicht erhaltbar, indem man die Säure in der berechneten Menge von n-Alkali auflöst und die Lösung auf dem Wasserbade eindampft⁴⁶⁾. Der Rückstand, welcher in noch flüssigem (geschmolzenem) Zustande schönen Metallglanz zeigt, erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzrothen Masse mit blauviolettem Oberflächenschimmer. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man die Salze in kleinen Kryställchen von dumpfrother Farbe.

Die Analyse des lufttrocknen *Kaliumsalzes* führte zur Formel $C_{18}H_{19}O_3K$.

0,2362 g gaben 0,4632 CO_2 und 0,101 H_2O .

0,378 g „ 0,0802 K_2SO_4 .

⁴⁶⁾ Das *Natriumsalz* lässt sich bequem auch in der Weise gewinnen, dass man die Säure in der berechneten Menge n-Natron auflöst und der Lösung, nachdem man sie auf dem Wasserbade erwärmt hat, wässriges Natriumcarbonat zufügt. Nach dem Erkalten und halbtägigem Stehen hat sich das Salz reichlich in schwarzen Kryställchen abgeschieden. — Die wässrige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle roth mit starkem Stich in Orange, doch ist die Färbung wenig lichtbeständig.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_8K$	Gefunden
C	53,73	53,48
H	4,73	4,75
K	9,70	9,51

Auch das *Natriumsalz* krystallisirt, wie die folgenden Analysen der *lufttrocknen* Substanz zeigen, ohne Wasser.

0,2872 g gaben 0,587 CO_2 und 0,125 H_2O .

0,4977 g „ 0,0891 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_8Na$	Gefunden
C	55,95	55,74
H	4,92	4,84
Na	5,95	5,80

Aus der heissen Lösung des Natriumsalzes fällt Chlorbaryum ein feinkrystallinisches rothes *Baryumsalz* (unter dem Mikroskop kurze Prismen); aus siedendem Wasser lässt sich dasselbe gut umkrystallisiren und auch in heissem Alkohol ist es beträchtlich löslich. Silbernitrat bewirkt in der Natriumsalzlösung nur einen geringen Niederschlag; beim Erwärmen wird metallisches Silber — zum Theil als Spiegel an den Wänden — abgeschieden.

Gering ist die Beständigkeit der Alkalisalze gegen überschüssiges kaustisches Alkali. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes, wenn mit überschüssigem Natron versetzt und gekocht, verliert bald ihre rothe Farbe und ändert dieselbe in Gelbbraun. Essigsäure stellt die Rothfärbung nicht wieder her, der Farbstoff ist also zerstört. Um diese Zersetzung näher zu verfolgen, wurde die Säure (ein Molekül) in der 20fachen Menge Benzol gelöst und unter Abkühlung mit alkoholischem Natriumäthylat (zwei Molekülen) versetzt. Sehr rasch verschwand die Rothfärbung und die nun hellbräunlichgelbe Flüssigkeit erstarrte zu einem gelatinösen Brei. Durch Schütteln mit Eiswasser wurde das Feste gelöst und die gelbe wässrige Lösung von dem aufschwimmenden Benzol getrennt; sie wurde noch zwei Mal ausgeäthert, von dem gelösten Aether durch

einen Luftstrom befreit und unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das gefällte Oel erstarrte nach mehrstündigem Stehen zu einer halbfesten, bröckligen Masse. Dieselbe wurde abfiltrirt, im Vacuum getrocknet und aus sehr wenig Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme umkrystallisirt. Nach längerer Zeit — die Abscheidung wird durch Reiben der Wände mit einem Glasstabe befördert — krystallisirte in kurzen Prismen und Nadelchen eine farblose oder nur äusserst schwach ins Gelbliche gefärbte Substanz, deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

- I. 0,3462 g gaben 0,7366 CO₂ und 0,166 H₂O.
 II. 0,2778 g „ 0,5904 CO₂ „ 0,1336 H₂O.

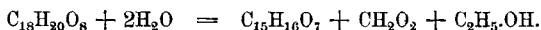
Die einzige Formel, welche ich aus diesen Analysen zu berechnen vermag, ist C₁₅H₁₆O₇, womit auch die weiter unten mitgetheilten Molekulargewichtsbestimmungen einigermassen übereinstimmen.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₇	Gefunden	
		I.	II.
C	58,44	58,03	57,96
H	5,20	5,33	5,34

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Nitrobenzol.

Angewandte Substanz in 19,2 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.
0,073 g	0,090°	298
0,112 g	0,125°	329

Für C₁₅H₁₆O₇ berechnet sich das Molekulargewicht zu 308. Es wäre demnach die Substanz aus der Xanthophansäure durch Abspaltung von Ameisensäure und Alkohol entstanden:



Der Körper schmilzt bei 118—120° und zersetzt sich ein paar Grade darüber unter langsamem Aufschäumen. Er ist in Wasser unlöslich, mässig löslich in Benzol, leicht löslich in Eisessig und Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelrothviolett, durch mehr braunroth ge-

färbt. In Natriumcarbonat löst sich der Körper mit goldgelber Farbe; durch Essigsäure wird diese Lösung entfärbt, aber nicht gefällt; eine Fällung (als langsam erstarrendes Oel) wird erst durch Mineralsäuren bewirkt. Auch Kaliumacetat löst leicht und zwar schon in der Kälte, ohne Gelbfärbung. Nach diesem Verhalten scheint mir in der Substanz eine Carbonsäure vorzuliegen, welche farblose neutrale und gelbe basische Salze bildet.

Glaukophansäure, C₂₇H₂₆O₁₂.

Ueber die Isolirung des bei der Bereitung der Xanthophansäure als Nebenproduct auftretenden Natriumsalzes der obigen Säure ist schon im vorigen Abschnitt berichtet worden. Die Ausbeute ist spärlich; 350 g des Aethoxymethylenäthers mussten verarbeitet werden, um 30 g von dem annähernd reinen Salz zu gewinnen. Eine Methode, die den schönen und mit so hervorstechenden Eigenschaften begabten Körper als Hauptproduct liefert, habe ich bis jetzt nicht auffinden können.

Zur Reinigung wurde das Salz nochmals mit Chloroform fein zerrieben, abgesaugt und so von den letzten Spuren anhaftender Xanthophansäure befreit. Alsdann wurde es mit Alkohol gekocht, worin es sich, wenn auch spärlich, mit tiefdunkelblauer (etwas violettstichiger) Farbe auflöst; $\frac{1}{2}$ Liter Alkohol war erforderlich, um wenige Gramm des Salzes zu lösen. Aus der heiss filtrirten Lösung hatte sich nach 24 stündigem Stehen ein Theil des Salzes in äusserst feinen Nadelchen und Flittern von grünem Bronzeglanz wieder abgeschieden. Absaugen erwies sich als schwierig, da die feinen Kryställchen die Poren des Filters verstopften; am besten lässt man einige Tage stehen, bis das Salz sich am Boden abgesetzt hat, worauf man die Hauptmenge des Alkohols decantiren kann. Analysen des im Vacuum getrockneten Salzes ergaben die folgenden Resultate:

0,1211 g gaben 0,2549 CO₂ und 0,0508 H₂O.

0,4586 g „ 0,0581 Na₂SO₄.

Ein anderer Theil wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt, worin sich das Salz leichter als in Alkohol und zwar auch mit dunkelblauer Farbe auflöst⁴⁷⁾. Immerhin bedarf es zu seiner völligen Lösung einer beträchtlichen Menge Wasser; um die Wiederabscheidung zu beschleunigen, setzt man der filtrirten und noch heissen Flüssigkeit etwas Kochsalzlösung zu, wodurch — je nach der Concentration und der Temperatur — der Farbstoff entweder in grünlich glänzenden Flittern oder in halbkrySTALLINISCHEN grauen Flocken gefällt wird. Zur Controlle wurde auch dieser Antheil analysirt.

I. 0,2596 g gaben 0,5462 CO₂ und 0,1055 H₂O.

II. 0,3856 g „ 0,047 Na₂SO₄.

Die Analysen beider Präparate führen übereinstimmend zu der Formel C₂₇H₂₅O₁₂Na.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	57,45	57,40	57,38
H	4,43	4,66	4,51
Na	4,08	4,10	3,95

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das feingeriebene Salz in einer mässigen Menge Chloroform suspendirt und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Das Durchschütteln muss so lange — wenigstens zehn Minuten — fortgesetzt werden, bis durchaus keine Flitter von unzersetztem Salz, dessen Vorhandensein die nachherige Filtration sehr erschwert, mehr sichtbar sind. Das Chloroform nimmt die freigemachte Säure mit dunkelblutrother Farbe auf; nach einiger Ruhe wurde es von der aufschwimmenden wässrigen Schicht getrennt, zur Entfernung von Wassertropfen durch ein chloroformbenetztes Filter filtrirt und dann mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Aether⁴⁸⁾

⁴⁷⁾ Wolle und Seide werden von dieser Lösung schön blau gefärbt; die Färbung scheint ziemlich lichtecht zu sein.

⁴⁸⁾ Wozu natürlich kein in der gewöhnlichen Weise über Natrium getrockneter Aether verwandt werden darf, da dieser genügend viel Natriumäthylat gelöst enthält, um einen beträchtlichen Theil der Säure in das Natriumsalz zurückzuverwandeln.

versetzt. Die abgeschiedene Säure wurde abgesaugt und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt.

I. 0,3088 g gaben 0,6767 CO₂ und 0,1336 H₂O.

II. 0,2918 g „ 0,639 CO₂ „ 0,1263 H₂O.

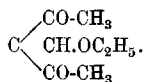
	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₇ H ₂₆ O ₁₂	I.	II.
C	59,78	59,77	59,72
H	4,80	4,81	4,81

In der beschriebenen Weise gereinigt, bildet die Glaukophansäure kleine schwarze Nadelchen mit schwach bräunlich-grünem Oberflächenschimmer. Sie schmilzt bei 188—189° (unter Aufschäumen); von Aether wird sie nur spärlich, von heissem Benzol und Eisessig ziemlich reichlich, von Chloroform und Nitrobenzol schon in der Kälte sehr leicht gelöst; alle diese Lösungen sind tief dunkelroth gefärbt. In Wasser ist sie in der Kälte kaum, in der Hitze etwas löslich (mit dunkelblauer Farbe). Heisser Alkohol löst ziemlich reichlich und lässt die Säure beim Erkalten theilweise wieder auskrystallisiren; die Lösung ist in der Hitze dunkelroth mit einigem Violetstich, beim Abkühlen wird sie erst blauviolett und nach völligem Erkalten ist sie fast rein blau. Englische Schwefelsäure wird durch die kleinste Spur der Substanz tief dunkelblau gefärbt.

In wenig Ammoniak löst sich die Säure ebenfalls mit blauer Farbe, durch Zusatz von mehr wird ein Ammoniaksalz in äusserst feinen, kaum filtrirbaren, grünlänzenden Krystallfittern abgeschieden.

B. Derivate des Acetylaceton.

1. Aethoxymethylenacetylaceton,



100 g Acetylaceton, 148 g Orthoameisenäther und 204 g Essigsäureanhydrid werden 40 Minuten lang unter Rückfluss gekocht, wobei die Mischung sich dunkelroth färbt. Ohne sie

lange stehen zu lassen, destillirt man aus ihr alles bis 160° Siedende unter gewöhnlichem Druck ab und setzt die Destillation im Vacuum fort. Unter 16 mm Druck geht ziemlich die ganze Menge bei 138—145° über. Aus 100 g Acetylaceton erhält man 80 g des Aethoxymethylenderivates.

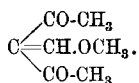
Nochmals unter dem angegebenen Druck destillirt siedete die Substanz sehr constant bei 140—142° und erwies sich bei der Analyse als rein.

0,2493 g gaben 0,56 CO₂ und 0,179 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₂ O ₃	
C	61,54	61,26
H	7,69	7,97

Frisch destillirt ist die Verbindung eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit, welche sich wie das entsprechende Acetessigätherderivat beim Aufbewahren bald röthlich und bräunlich färbt. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie mit beträchtlicher Zersetzung bei 256—258° (Faden bis 100° im Dampf). Auffallender Weise ist sie mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und zersetzt sich in dieser Lösung sehr rasch in Alkohol und Oxymethylenacetylaceton. Durch eine Spur englischer Schwefelsäure wird der Körper dunkel braunroth und nach einigem Stehen undurchsichtig schwarzgrün gefärbt.

2. Methoxymethylenacetylaceton,

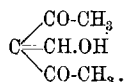


Der Orthoameisenäther in der vorigen Vorschrift wird durch die äquivalente Menge Methylorthoformiat ersetzt; ferner sorgt man, dass das entstehende Methylacetat in dem Maasse wie es sich bildet entweichen kann, da sonst der Siedepunkt der Mischung zu niedrig wird. — Farbloses, beim Aufbewahren sich röthendes Oel vom Siedep. 140° bei 16 mm Druck; erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt wieder bei 6—7°.

0,1733 g gaben 0,3765 CO₂ und 0,1098 H₂O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_3$	Gefunden
C	59,16	59,25
H	7,04	7,04

3. Oxymethylenacetylaceton,



Beim Zusammenbringen des Aethoxymethylenäthers mit ungefähr dem doppelten Volumen Eiswasser tritt im ersten Augenblicke klare Lösung, gleich darauf aber auch Zersetzung ein, indem die Flüssigkeit sich milchig trübt und ein Oel am Boden abscheidet, das rasch zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Von dem Moment ab, wo das Oel sich abscheidet, bis zu dessen Erstarren ist es zweckmässig, gut zu schütteln, um die Substanz in feinkrystallinischer und leicht absaugbarer Form zu erhalten. Das abgeseugte und mit etwas Wasser nachgewaschene Product drückt man, *ohne es lange der Luft auszusetzen*, rasch zwischen Filtrirpapier ab und trocknet es im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute kommt der theoretischen gleich.

I. 0,233 g gaben 0,479 CO_2 und 0,1394 H_2O .

II. 0,1632 g „ 0,3303 CO_2 „ 0,0945 H_2O .

	Berechnet für $C_6H_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	56,25	56,06	55,20
H	6,25	6,65	6,43

Die Verbindung bildet rein weisse, prismatische Kryställchen vom Schmelzpt. 47—48°. Von kaltem Wasser wird sie nur mässig⁴⁹⁾, von siedendem ziemlich reichlich gelöst; die erkaltende Lösung trübt sich zunächst milchig und scheidet,

⁴⁹⁾ 100 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen ungefähr drei Theile (ermittelt durch längeres Schütteln der Substanz mit Wasser, Abfiltriren und Titration der Lösung mit n-Alkali); die Löslichkeit ist also vier bis fünf Mal grösser als die des Oxymethylenacetessigäthers.

wenn nicht zu viel Wasser angewandt wurde, die Substanz zum Theil wieder in feinen Nadeln und Prismen ab. Auch aus siedendem Ligroïn (Siedep. 30—60°) oder einer kleinen Menge heissen verdünnten Methylalkohols kann sie, wenn auch mit starkem Verluste, umkrystallisirt werden. Unter gewöhnlichem Druck siedet sie mit geringer Zersetzung bei 198—200°, unter 20 mm Druck bei 97—98°; das farblose Destillat erstarrt sofort wieder krystallinisch. Englische Schwefelsäure löst den Körper mit blassgelber Farbe (Unterschied von dem Aethoxymethylen-derivat). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgelbroth bis blutroth gefärbt.

Breitet man die Krystalle, die an sich schwach und angenehm riechen, auf einem Uhrglase aus, so beginnen sie bald zu erweichen und sind nach 12—48 Stunden zu einem gelblichen Oel von penetrantem und höchst widerlichem Geruch zerflossen. Gelinde erhitzt kocht dieses Oel stürmisch auf unter Entwicklung eines Gases, das reichlich Kohlensäure enthält; danach scheint der Geruch nicht mehr so stark wie vorher vorhanden zu sein. — Eine Selbstzersetzung (spontaner Zerfall in einfachere Verbindungen) kann diesem eigenthümlichen Verhalten, das an frühere Beobachtungen bei anderen Oxymethylenkörpern⁵⁰⁾ erinnert, nicht zu Grunde liegen; denn bei Präparaten, die man im Vacuum oder in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt oder frisch nach der Darstellung in geschmolzenem Zustande in Röhren einschliesst⁵¹⁾, tritt das Zerfliessen und der Geruch nicht auf. Auch kann Feuchtigkeit allein nicht die Ursache sein, indem bei tagelangem Ueberleiten von feuchter Kohlensäure die Krystalle unverändert blieben. Sehr bald aber fand das Zerfliessen in einer Sauerstoffatmosphäre statt und zwar rascher in einer

⁵⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3273; diese Annalen **273**, 173 und **281**, 335.

⁵¹⁾ In dieser Weise (in zugeschmolzenen Röhren) bewahrt man die Substanz für die Versuche auf; sie färbt sich etwas gelb, bleibt aber sonst völlig unverändert.

feuchten als in einer trocknen. Es handelt sich also um eine *Oxydation*, deren näherer Verlauf noch festzustellen bleibt. Beim Oxymethylenacetessigäther und Oxymethylenmalonsäureäther wurden ähnliche Erscheinungen nicht beobachtet.

4. Chemisches Verhalten und Abkömmlinge des Oxymethylenacetylacetons.

Der Körper ist eine starke Säure. Von wässrigen Alkaliacetaten wird er leicht und schon in der Kälte gelöst. In wässrig-alkoholischer Lösung röthet er blaues Lakmuspapier; mit n-Alkali und Phenolphthalein kann er genau titirt werden.

2,3213 g, in 50procentigem Alkohol (100 ccm) gelöst, erforderten zum Eintritte der Rothfärbung 18,4 ccm n-Natron (berechnet 18,1 ccm).
3,2536 g erforderten 25,1 ccm (berechnet 25,4 ccm).
3,0552 g „ 23,9 ccm (berechnet 23,9 ccm).

Die stark saure Beschaffenheit ergibt sich auch aus der von Herrn Professor Holleman freundlichst übernommenen Messung der elektrischen Leitfähigkeit in wässriger Lösung; die Affinitätsconstante K wurde höher als bei der Essigsäure gefunden:

„Die Messungen wurden, um Zersetzung der Substanz zu vermeiden, bei 2,6° ausgeführt, was allerdings die Schwierigkeit mit sich brachte, dass μ_{∞} (molekulares Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung) berechnet werden musste aus μ_{∞} bei 25°, welches für eine Säure mit 17 Atomen im Molekül nach Ostwald 354 beträgt. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde für Essigsäure bei Verdünnungen von einem Grammolekül in 32, 64, 128 und 256 Litern das Molekularleitungsvermögen bestimmt einerseits bei 24,5° und andererseits bei 2,6°. Es zeigte sich, dass innerhalb dieses Temperaturintervalls bei den angegebenen Concentrationen der Temperaturcoefficient für jeden Grad 2 pC. vom Molekularleitungsvermögen beträgt. Man wird also auch für μ_{∞} diese selbe Grösse anwenden dürfen, auch für das Oxymethylenderivat, da für kleinere Temperaturintervalle wohl bekannt ist, dass der Coefficient bei

sehr vielen organischen Körpern derselbe ist (auch circa 2 pC.). Für μ_{∞} bei 2,6° ergibt sich demnach für das Oxymethylenacetylaceton 195.

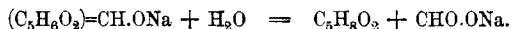
„Die gefundenen Werthe sind nun folgende:

\dot{v}	μ	100 m	K		Temperatur 2,6°.
32	5,06	2,60	0,002160	} Mittel	$\mu_{\infty} = 195$
64	7,08	3,63	0,002140		
128	10,14	5,18	0,002210		
256	14,15	7,23	0,002201		

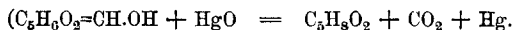
„Für Essigsäure wurde gefunden:

v	μ	100 m	K		Temperatur 2,6°.	
64	6,91	3,36	0,001823	} Mittel	$\mu_{\infty} = 201$	
128	9,50	4,73	0,001833			
						} 0,0018
256	13,37	6,50	0,001765			

Die Lösung des Körpers in der berechneten Menge n-Natronlauge zerfällt beim Kochen rasch und ausschliesslich in *ameisensaures Salz* und *Acetylaceton*:



In gleichem Sinne spaltet sich die freie Säure, wenn sie in wässriger Lösung längere Zeit erwärmt wird; ein kleiner Theil zerfällt indessen auch in Essigsäure und Oxymethylenaceton, welches letzteres beim Eindunsten in Form von Triacetylbenzol zurückbleibt. — Quecksilberoxyd oxydirt die wässrige Lösung beim Kochen rasch zu *Kohlensäure* und *Acetylaceton*:



Salze. Die wässrige (circa 10procentige) Lösung des Natriumsalzes wird durch *Calcium-*, *Baryum-* und *Strontiumchlorid* direct nicht gefällt, nach kurzer Zeit (wenigen Minuten) aber krystallisiren die betreffenden Salze reichlich in feinen, farblosen, meist büschelig gruppirten Nadelchen aus. Das *Calciumsalz* enthält zwei Moleküle Wasser.

0,2995 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen im Vacuum auf 100°
0,0324 g.

0,3008 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,0895 g CaCO_3 .

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$		
2 H ₂ O	10,91	10,82
Ca	12,12	11,90

Das *Baryumsalz* krystallisirt wasserfrei.

0,2517 g lufttrocknes Salz nahmen bei 100° im Vacuum an Gewicht nicht ab und gaben 0,1264 g BaCO₃.

Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_7O_3)_2Ba$		
Ba	35,04	34,92

Das *Silbersalz* ist ein weisser, feinkrystallinischer Niederschlag, der sich bei Zugabe von Silbernitrat zu der Natriumsalzlösung nicht momentan, reichlich aber nach kurzem Stehen abscheidet. Von warmem Wasser wird es unter starker Reduction leicht gelöst.

I. 0,3032 g gaben 0,1407 Ag.

II. 0,3025 g „ 0,1403 Ag.

Berechnet für		Gefunden	
$(C_6H_7O_3)Ag$		I.	II.
Ag	45,96	46,40	46,38

Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein gelblichweisser, anscheinend krystallinischer Niederschlag, der sich schon in der Kälte rasch schwärzt unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. — *Quecksilberchlorid* bewirkt zunächst nur eine Trübung, nachher fällt ein weisser Niederschlag aus. Mit *Bleintrat* entsteht keine Fällung.

Kupfersulfat verursacht nur in ziemlich concentrirten Lösungen des Natriumsalzes die allmähliche Abscheidung eines krystallinischen kornblumenblauen Niederschlages; das *Kupfersalz* ist also beträchtlich leichter in Wasser löslich als das des Oxymethylenacetessigäthers. Bequem kann das Salz direct aus Aethoxymethylenacetylaceton gewonnen werden, das sich in Kupferacetat zunächst mit dunkelblauer Farbe auflöst; nach kurzem Stehen und vorübergehender öliger Trübung fällt das Salz als blauer Niederschlag aus. In heissem Wasser ist es leicht, in Benzol schwer löslich. Für die Analyse wurde es

durch Lösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet schmolz das Salz, nach vorhergehender starker Bräunung, bei 214°.

0,1581 g gaben 0,263 CO₂ und 0,065 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₇ O ₃) ₂ Cu	Gefunden
C	45,43	45,36
H	4,42	4,57

Eisenchlorid fällt aus der Lösung des Natriumsalzes einen anfangs weichlichen, aber rasch zu einer bröckligen Masse erstarrenden rothbraunen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Reagens leicht mit dunkel braunrother Farbe löst. Nach dem Absaugen wurde das Salz aus heissem 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt und schied sich daraus allmählich in kleinen scharlachrothen Kryställchen ab. Das Salz enthält kein Wasser und schmilzt, vorher etwas zusammensinternd, bei 124°.

I. 0,2508 g, lufttrocken, gaben 0,4533 CO₂ und 0,1108 H₂O.

0,5024 g gaben 0,0924 Fe₂O₃.

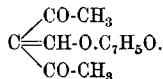
II. 0,2608 g „ 0,4742 CO₂ und 0,1134 H₂O.

0,4011 g „ 0,0735 Fe₂O₃.

	Berechnet für (C ₆ H ₇ O ₃) ₃ Fe	Gefunden	
		I.	II.
C	49,43	49,29	49,59
H	4,81	4,91	4,83
Fe	12,81	12,86	12,83

Das *Ferrosalz* krystallisirt aus der mit Eisenvitriol versetzten Lösung nach ein bis zwei Tagen in braungelben Kryställchen. Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Mangansalz sind in Wasser leicht löslich; fast unlöslich ist das Uransalz (canariengelber Niederschlag).

5. Benzoat des Oxymethylenacetylacetons,



Den Oxymethylenkörper löst man durch gelindes Erwärmen in der berechneten Menge (ein Molekül) Pyridin, lässt erkalten

und fügt unter Eiskühlung allmählich das Benzoylchlorid (ein Molekül) zu⁵²⁾. Die Mischung erstarrt sofort zu einem festen Kuchen, den man, nachdem er einige Zeit gestanden hat, im Mörser zerreibt und mit absolutem Aether auskocht. Aus dem Filtrat vom ungelöst bleibenden salzsauren Pyridin scheidet sich beim Erkalten und Abdunsten die Benzoylverbindung in farblosen, kurzprismatischen und tafelförmigen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 71°, ist schwer löslich in kaltem Aether und kann auch aus warmem Alkohol gut umkrystallisirt werden. In zugeschmolzenen Röhrchen hält sie sich unverändert, an der Luft wird sie bald braun und weichlich.

0,2602 g gaben 0,6391 CO₂ und 0,1228 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	
C	67,24	66,99
H	5,17	5,22

6. Amidomethylenacetylaceton (C₅H₆O₂)=CH.NH₂ und Derivate desselben.

Einer mit Eis abgekühlten Lösung von Aethoxymethylenacetylaceton in dem vierfachen Gewichte Aether fügt man allmählich die berechnete Menge von starkem äthylalkoholischem Ammoniak zu, lässt 12 Stunden stehen und saugt von dem reichlich entstandenen krystallinischen Niederschlage ab. Aus der Mutterlauge wird durch Abdunsten noch etwas mehr von dem Producte erhalten. — Oder man schüttelt den Aethoxymethylenäther unter Abkühlen mit der 2¹/₂-fachen Menge zehncprocentigen wässrigen Ammoniaks und lässt, so lange die Ausscheidung noch zunimmt, in Eiswasser stehen (Ausbeute circa 80 pC. der Theorie). — Lange, glänzende Nadeln (aus heissem Wasser) oder kurze Prismen und Täfelchen (aus siedendem Essigäther). Sehr schwer löslich in Aether. Schmelzpt. 144°.

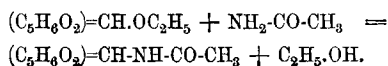
0,2691 g gaben 0,5589 CO₂ und 0,1737 H₂O.

⁵²⁾ Ueber diese Methode der Benzoylirung vergl. meine frühere Abhandlung diese Annalen **291**, 106.

	Berechnet für $C_6H_9NO_2$	Gefunden
C	56,69	56,64
H	7,09	7,17

Die alkoholische Lösung des Amids giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, Kupferacetat fällt aus ihr ein feinkrystallinisches, amethystfarbenes, in Wasser und den meisten organischen Solventien kaum lösliches Kupfersalz vom Schmelzp. 218°. Beim Erwärmen mit der berechneten Menge n-Natron auf dem Wasserbade wird unter Ammoniakentwicklung rasch das Natriumsalz von Oxymethylenacetylaceton gebildet. Uebrigens besitzt das Amid auch an sich schwach saure Eigenschaften; durch Zugabe von viel Aether zu seiner Lösung in alkoholischem Natriumäthylat lässt sich ein weisses dichtes Salz fällen, das allerdings recht unbeständig ist, indem es nach dem Absaugen an der Luft sofort Ammoniak entwickelt und sich gelb färbt.

Acetylderivat des Amids $(C_5H_6O_2)=CH-NH-CO-CH_3$ (*Acetamidomethylenacetylaceton*)⁵³). — Der Aethoxymethylenäther reagirt bei 150—160° leicht mit Acetamid unter Abspaltung von Alkohol, nach der Gleichung:



Die Schmelze, die erst nach längerem Stehen erstarrt, streicht man auf Thonplatten, schüttelt sie mit etwas Wasser, saugt ab, trocknet und krystallisirt aus wenig Essigäther in der Hitze um. — Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 62°. Leicht löslich in heissem Wasser, beim Erkalten theilweise wieder auskrystallisirend. Leicht löslich in verdünnter kalter Natronlauge, in dieser Lösung aber sich rasch zersetzend.

0,2175 g gaben 0,4552 CO₂ und 0,1308 H₂O.

0,3030 g „ 23 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

⁵³) Diese Verbindung und die beiden folgenden wurden von Herrn Dr. E. Haase dargestellt.

	Berechnet für $C_8H_{11}NO_3$	Gefunden
C	56,81	57,07
H	6,51	6,68
N	8,28	8,56

Benzoylderivat, $(C_5H_6O_2)=CH-NH-CO-C_6H_5$ (*Benzamidomethylenacetylaceton*). — Entsteht bei 10 Minuten langem Erhitzen des Aethoxymethylenäthers mit Benzamid auf 160° , kann aber ebenso leicht aus dem Amid $(C_5H_6O_2)=CH.NH_2$ durch Benzoylirung mittelst Pyridin und Benzoylchlorid⁵⁴⁾ erhalten werden. Das auf dem ersten Wege dargestellte Rohproduct verrührt man mit etwas Aether, saugt ab und krystallisirt aus siedendem Essigäther um.

0,2476 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$	Gefunden
N	6,06	6,33

Farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 101° . Löst sich als feines Pulver leicht in verdünnter kalter Natronlauge mit hellgelber Farbe und kann durch *sofort* erfolgenden Zusatz von Essigsäure wieder gefällt werden; lässt man dagegen die alkalische Lösung kurze Zeit ($1/2$ bis 1 Minute) stehen, so entfärbt sie sich, erstarrt zu einem Brei weisser Nadeln und giebt dann mit Essigsäure keinen Niederschlag mehr.

Harnstoffderivat, $(C_5H_6O_2)=CH-NH-CO-NH_2$ (*Carbamidomethylenacetylaceton*). — Gleiche Moleküle Harnstoff und Aethoxymethylenacetylaceton wurden während einer Viertelstunde im Oelbade allmählich von 100° bis auf 140° erhitzt. Das krystallinische Reactionsproduct wurde mit etwas kaltem Alkohol verrieben und nach dem Absaugen aus heissem Spiritus umkrystallisirt. Weisse, flache Nadeln und Prismen; schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 187° .

0,1752 g gaben 0,3189 CO_2 und 0,0892 H_2O .

0,3543 g „ 52,3 ccm Stickgas bei 16° und 734 mm Druck.

⁵⁴⁾ Näheres hierüber siehe beim Benzamidomethylenacetessigäther.

	Berechnet für $C_7H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	49,41	49,63
H	5,88	5,66
N	16,47	16,58

Anilid des Oxymethylenacetylacetons, $(C_5H_6O_2)=CH.NH.C_6H_5$.

— Den Aethoxymethylenäther löst man in dem dreifachen Volumen Aether, kühlt mit Eis ab und tropft *allmählich*⁵⁵⁾, immer die statthabende Einwirkung abwartend, die berechnete Menge Anilin zu, worauf sich das Anilid bald als weisser, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nach 12stündigem Stehen saugt man ab und krystallisirt aus siedendem Ligroin um.

0,2572 g gaben 0,669 CO₂ und 0,1514 H₂O.

0,4453 g „ 27,9 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	70,94	70,94
H	6,40	6,54
N	6,90	7,02

Das Anilid krystallisirt in langen, farblosen, bei 90—91° schmelzenden Nadeln. In Aether ist es wenig, in kaltem Wasser kaum, in siedendem nicht unbeträchtlich löslich. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid keine, Kupferacetat eine tiefdunkelgrüne Färbung hervor. *Nach vorherigem Befeuchten mit Alkohol*⁵⁶⁾ wird es von verdünnter kalter Natronlauge (normal)

⁵⁵⁾ Bei Zugabe des Anilins auf einmal findet heftiges Aufkochen statt, so dass ein Theil der Mischung aus dem Kolben geschleudert wird. — Auch aus der abgesaugten ätherischen Mutterlauge kann durch Verdunstung noch etwas von dem Anilid gewonnen werden.

⁵⁶⁾ Ohne den Alkohol wird die Substanz auch in feinpulvrigem Zustande von kalter n-Natronlauge nicht gelöst. Dieser befördernde Einfluss einer oft nur geringen Menge Alkohol auf die Löslichkeit von Substanzen in wässrigen Alkalien wird häufig wahrgenommen und ist zuerst wohl von Beyer und Claisen bei den „Benzolazoderivaten“ der Diketone beobachtet worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1699). Die Erscheinung erinnert an die unter dem Einflusse alkoholischer Alkalien statthabende Umwandlung der β -Triketone in die Salze der α -Form.

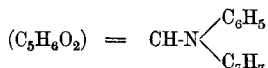
ziemlich leicht gelöst und die Lösung kann stark mit Wasser verdünnt werden, ehe Dissociation des Salzes in seine Bestandtheile erfolgt; durch Essigsäure wird das Anilid als rasch erstarrendes Oel wieder gefällt.

Paratoluidid, $(C_5H_6O_2)=CH-NH-C_6H_4-CH_3(p)$. — Krystallisirt aus einer Mischung von heissem Benzol und Ligroïn in farblosen Blättchen und kurzen Prismen. Schmelzp. 139—140°.

0,2881 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}NO_2$	
N	6,45	6,68

Benzylanilid,

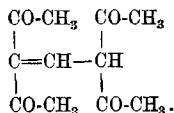


Entsteht bei kurzem Erhitzen des Aethoxymethylenäthers mit Benzylanilin auf 140—150°. Krystallisirt aus heissem Essigäther in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 106°. Die alkoholische Lösung wird von Kupferacetat nicht dunkelgrün gefärbt (Unterschied von dem Anilid).

0,242 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 16° und 740 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{19}NO_2$	
N	4,78	4,87

7. Methenylbisacetylaceton,



Je 15,6 g Aethoxymethylenacetylaceton wurden in einer Schale in 50 g Alkohol absolutus gelöst und mit 13,8 g festem feinpulvrigem Kaliumacetylaceton⁵⁷⁾ versetzt. Das Salz löste

⁵⁷⁾ Dargestellt durch Zufügen von höchst concentrirtem methylalkoholischem Kali (berechnete Menge) zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Acetylaceton in viel absolutem Aether.

sich bald auf und die Mischung nahm eine dunkelgelbrothe Färbung an. Als nach zwei bis drei Tagen der Alkohol abgedunstet war, blieb ein in schönen gelben bis orangefarbenen Prismen krystallisirendes Kaliumsalz zurück, das durch Uebergiessen mit *wenig* Wasser und längeres Stehenlassen damit wieder in Lösung gebracht wurde. Mit verdünnter Schwefelsäure fiel dann ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge in ein bis zwei Stunden noch beträchtlich, bis zur Bildung eines dicken Breies, zunahm. Die Fällung wurde abgesaugt, scharf abgepresst, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und schliesslich aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Trocknen und Umkrystallisiren muss möglichst bald geschehen, da das Rohproduct durch irgend welche Verunreinigungen (eine Spur anhaftender Schwefelsäure?) sich manchmal rasch zersetzt; aus einem Theile, der mehrere Tage im Vacuum aufbewahrt worden war und sich dabei stark gebräunt hatte, konnte beim Umkrystallisiren nur wenig von der reinen Substanz mehr erhalten werden. Die *reine* Verbindung hält sich mehrere Monate unverändert, wird schliesslich aber auch weichlich und braun und verbreitet dann einen Geruch ähnlich dem, wie er bei der spontanen Zersetzung des Oxymethylenacetylacetons auftritt.

0,1775 g gaben 0,4087 CO₂ und 0,1077 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	62,86	62,80
H	6,67	6,74

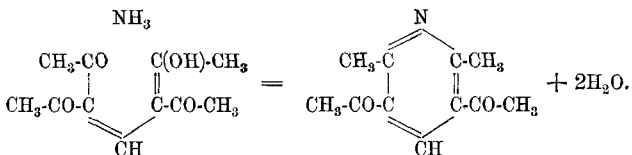
Die Substanz schmilzt bei 117—118° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Aus heissem Essigäther oder Benzol krystallisirt sie beim Erkalten in kurzen, farblosen, häufig rosettenförmig vereinigten Prismen. In niedrigsiedendem Ligroïn ist sie auch in der Hitze kaum löslich, leicht löst sie sich in warmem Alkohol, schwerer wieder in Aether. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelroth mit Stich ins Violetthrothe. Heisses Wasser löst den Körper reichlich und lässt ihn aus

concentrirter Lösung⁵⁸⁾ beim Erkalten theilweise wieder auskrystallisiren; die Lösung schmeckt intensiv bitter. Von verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten wird der Körper mit goldgelber Farbe gelöst und, falls die Lösung genügend concentrirt war, durch Mineralsäuren wieder gefällt.

Die wässrig-alkoholische Lösung reagirt gegen Lackmus sauer und kann mit n-Natron und Phenolphthalein genau titirt werden.

2,1 g, in 40 ccm 50procentigen Alkohols gelöst, erforderten zur Neutralisation 9,9 ccm n-Natron (berechnet 10 ccm).

8. Umwandlung des Methenylbisacetylacetons in Diacetylutidin (α -Dimethyl- β -diacetylpyridin),



Zur Gewinnung dieses Pyridinderivates löst man Methenylbisacetylacetone in concentrirtem wässrigem Ammoniak und lässt die gelbe Lösung in einer verstopften Flasche zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; nach einigen Stunden schon beginnen die Wände des Gefässes sich mit kleinen tafelförmigen Kryställchen zu bekleiden. Die abgesaugte und getrocknete Substanz krystallisirt man aus niedrigsiedendem Ligroin um, aus welchem sie beim Erkalten und reichlicher noch beim Abdunsten in unregelmässig begrenzten, farblosen Täfelchen herauskommt. Die Analysen ergaben Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

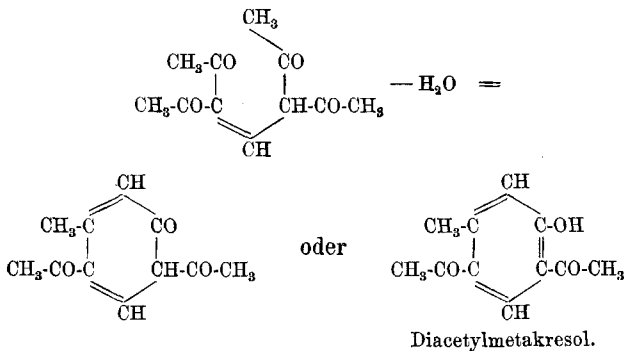
⁵⁸⁾ Etwa 10 Theile Wasser; aus 20 Theilen scheidet sich der Körper sehr unvollständig erst nach $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Stehen ab. Erwärmt man die Lösung einige Zeit (fünf bis zehn Minuten) auf dem Wasserbade, so trübt sie sich ölig und riecht stark nach Acetylacetone; der Körper scheint also schon durch reines Wasser wieder in seine Componenten Acetylacetone und Oxymethylenacetylacetone gespalten zu werden.

- I. 0,241 g gaben 0,608 CO₂ und 0,1507 H₂O.
 II. 0,2615 g „ 0,662 CO₂ „ 0,1645 H₂O.
 III. 0,302 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 25° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	69,11	68,80	69,04
H	6,81	6,95	6,99
N	7,33	—	7,44

Diacetylutidin schmilzt bei 73—74°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aether, ziemlich leicht auch in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten nur langsam und unvollständig abscheidet. Leicht (in der Kälte) wird es auch von Salzsäure gelöst und bei genügender Concentration der Lösung durch Ammoniak als bald krystallinisch erstarrendes Oel wieder gefällt. Aus der alkoholischen Lösung der Base scheidet starke Salzsäure das Chlorhydrat in festem Zustande ab; aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in benzoësäureartigen platten Nadeln; Platinchlorid fällt aus seiner wässrigen Lösung nach einigem Stehen ein Platindoppelsalz in kurzen, gelben Nadelchen. Beim Erhitzen der freien Base mit Natronkalk tritt starker Pyridingeruch auf.

9. Innere Condensation des Methenylbisacetylacetons,



Man verfährt genau wie bei der Darstellung des Methenylbisacetylacetons, nur dass nach erfolgter Auflösung des Kaliumsalzes die dunkelgelbrothe Lösung noch sechs bis acht Stunden

auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht wird. Während dieses Erwärmens tritt bald die reichliche Abscheidung eines Kaliumsalzes ein, das im Gegensatz zum Kaliummethenylbisacetylaceton in Alkohol sehr schwer löslich ist. Nachdem man einen Theil des Alkohols aus dem Wasserbade abdestillirt, lässt man erkalten, löst das Ganze in Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Der reichlich entstandene rein weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und aus siedender 30 procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

- I. 0,2437 g gaben 0,6115 CO₂ und 0,141 H₂O.
 II. 0,1965 g „ 0,4945 CO₂ „ 0,1117 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	68,75	68,43	68,63
H	6,25	6,42	6,32

Die Substanz, bei 112° schmelzend, krystallisirt in rein weissen, glänzenden, langen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, in siedendem löst sie sich in mässiger Menge, indem sie zunächst zu öligen Tropfen schmilzt; aus der Lösung scheidet sie sich, im Gegensatz zu der Methenylverbindung, beim Erkalten sofort und fast vollständig wieder ab. Leicht löslich ist sie in Chloroform und Eisessig, mässig löslich in Aether und Alkohol; aus wenig heissem Alkohol kann sie gut umkrystallisirt werden (lange, spröde Prismen beim Erkalten). Sie siedet ziemlich unzersetzt bei 310° (Faden bis 130° im Dampf), während das ursprüngliche Methenylderivat sich beim Erhitzen total zersetzt.

Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid rothviolett, durch mehr dunkelkirschroth gefärbt; auch in wässriger Lösung ruft Eisenchlorid eine je nach der Menge rothviolette bis missfarbig braune Färbung hervor.

Der Körper verhält sich wie eine mässig starke Säure. In wässrig-alkoholischer Lösung röthet er blaues Lackmuspapier. Leicht wird er von verdünnten wässrigen Alkalien, beträchtlich auch von Alkalicarbonaten gelöst; aus diesen alka-

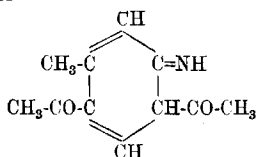
lischen Lösungen, welche farblos (nicht gelb) sind, wird die Verbindung durch Säuren unverändert wieder niedergeschlagen.

Das Kaliumsalz, das sich, wie schon erwähnt, bei der Darstellung des Körpers als krystallinischer Niederschlag abscheidet, kann durch Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten werden. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Chlorbaryum ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches krystallinisches weisses Baryumsalz gefällt.

Durch *Ammoniak* wird die Verbindung nach der Gleichung



in eine dem Diacetylutidin isomere Substanz verwandelt, welche vielleicht die Formel



besitzt. Die Lösung in concentrirtem wässrigem Ammoniak scheidet nach 20—30 Minuten feine, gelbliche Prismen ab, deren Menge im Verlaufe von ein bis zwei Tagen so zunimmt, dass die Flüssigkeit dann zu einem steifen Brei erstarrt ist. Da die Substanz ganz homogen aussah, wurde sie nach Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum direct analysirt.

0,2718 g gaben 0,6885 CO₂ und 0,173 H₂O.

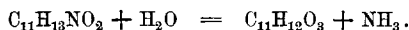
0,31 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₃ O ₂ N	
C	69,11	69,09
H	6,81	7,09
N	7,33	7,45

Von 226° ab erweichend und sich bräunend, schmilzt der Körper unter Aufschäumen unscharf bei 235°. Vorsichtig erhitzt sublimirt er als lockeres Gewirre von wolligen, gelblichen Nadelchen. In kaltem Wasser ist er kaum, in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform nur wenig löslich. Reichlicher löst er

sich in heissem Alkohol und kommt, oft erst nach einigen Stunden, in äussert feinen, langen Prismen wieder heraus, die so mit einander verfilzt sind, dass das Ganze wie eine gequollene amorphe Substanz aussieht.

Der Körper verhält sich wie eine — allerdings leicht zersetzbare — Base. In kalter verdünnter Schwefelsäure löst er sich beim Schütteln *farblos* auf; auf Ammoniakzusatz kehrt die gelbe Farbe zurück und fällt die Verbindung unverändert in gelben Nadeln aus. Wird dagegen die Lösung in verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so tritt mit einem Male Trübung und kurz nachher Abscheidung der ursprünglichen stickstofffreien Substanz in farblosen Nadeln ein:

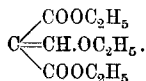


Dieselbe Rückspaltung erfolgt mit verdünnter Natronlauge; nach kurzem Erwärmen damit hat sich die Base unter reichlicher Ammoniakentwicklung klar und farblos gelöst. Selbst siedendes Wasser bewirkt baldige Zersetzung; nach kurzer Zeit tritt Lösung ein, wohl unter Bildung des Ammoniaksalzes des Ausgangskörpers; dann aber entweicht Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich milchig und beim Erkalten erstarrt sie zu einem Brei weisser Nadeln vom Schmelzp. 111—112°.

C. Derivate des Malonsäureäthers.

(Nach Versuchen von E. Haase.)

1. Aethoxymethylenmalonsäureäther,



Die Bildung dieses Körpers erfolgt schwieriger als die der im Vorigen beschriebenen analogen Verbindungen. Die Mischung muss länger und unter Zusatz von Chlorzink gekocht werden; das Kochen darf aber auch nicht zu lange fortgesetzt werden, da dann ein beträchtlicher Theil des Aethoxymethylenäthers sich mit noch vorhandenem Aethylmalonat zu Methenylbimalonsäure-

äther verbindet. Folgendes Verfahren hat sich nach vielen Versuchen als das geeignetste erwiesen.

Je 100 g Malonsäureäther, 93 g Orthoameisenäther, 128 g Essigsäureanhydrid und 7 g Chlorzink werden unter Rückfluss eine Stunde lang gekocht. Alsdann muss das den Siedepunkt der Mischung zu stark herabdrückende Aethylacetat durch Abdestilliren (bis 110°) entfernt werden. Den Rückstand kocht man weitere zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler, destillirt wieder das bis 110° Siedende ab und fährt in dieser Weise, alle drei Stunden die Operation durch Abdestilliren unterbrechend, fort, bis das Sieden 11—12 Stunden angedauert hat. Dunkelrothfärbung wie in den früheren Fällen tritt nicht ein; nur langsam nimmt die Mischung eine gelbe und nachher bräunliche Farbe an. Gleich nach Beendigung des Erhitzens — längeres Stehenlassen ist auch hier von Nachtheil — saugt man die erkaltete Flüssigkeit von dem Chlorzink ab und destillirt sie im Vacuum. Zunächst geht Essigsäure über, dann etwas unveränderter Orthoameisenäther und Malonsäureäther und schliesslich, unter 16 mm Druck bei 162—175°, der entstandene Aethoxymethylenmalonsäureäther. Der bräunliche Rückstand (9—12 g) erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse von Aethoxylcumalindicarbonsäureäther.

Aus fünf der angegebenen Portionen (also 500 g Malonsäureäther) wurden im Ganzen erhalten: 307 g von einmal destillirtem Aethoxymethylenäther bzw. 273 g von zweimal destillirtem ganz reinem Product (Siedep. 159—162° bei 11 mm Druck); ferner 50 g Rückstand, dessen Aufarbeitung (siehe darüber später) 30 g von dem reinen krystallisirten Cumalinderivate ergab; endlich 125 g unveränderter Malonsäureäther.

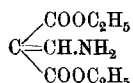
Die Analysen der zweimal destillirten Substanz ergaben:

- I. 0,1518 g gaben 0,3077 CO₂ und 0,1025 H₂O.
 II. 0,1918 g „ 0,39 CO₂ und 0,129 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₆ O ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	55,55	55,27	55,45
H	7,41	7,50	7,47

Der Aether ist eine farblose, schwach riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0855 bei 15°. Er siedet unter geringer Zersetzung bei 279—281° (Faden bis 130° im Dampf). Beim Aufbewahren bleibt er farblos.

In dem doppelten Gewicht concentrirten wässrigen Ammoniaks löst sich der Aether bei kurzem Schütteln unter spontaner Erwärmung zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher bald nadelförmige Krystalle von *Amidomethylenmalonsäureäther*

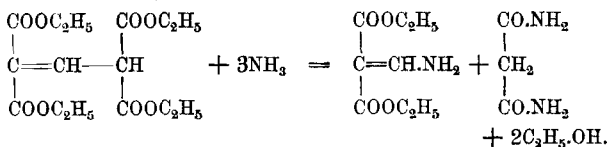


ausfallen. Die in reichlicher Menge (8 g aus 10 g Aether) gewonnene Verbindung wurde abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und aus Aether unter Zufügen von Ligroïn umkrystallisirt; sie bildete dann farblose Tafeln und kurze, dicke Prismen vom Schmelzp. 67°. Durch diese und ihre sonstigen Eigenschaften erwies sie sich als identisch mit dem von Ruhemann und Morrell⁵⁹⁾ aus Dicarboxylglutaconsäureäther durch Spaltung mit Ammoniak⁶⁰⁾ erhaltenen „Amidoäthylendicarbonsäureäther“. Von den im Vorigen beschriebenen Amidomethylenverbindungen verhält sie sich insofern abweichend, als sie auf Zufügen von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung kein Kupfersalz giebt.

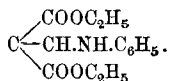
Mit Anilin verbindet sich der Aether bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zu *Anilidomethylenmalonsäureäther*⁶¹⁾

⁵⁹⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 746; **61**, 791; **63**, 878; **67**, 1012; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2743.

⁶⁰⁾ Nach der Gleichung

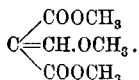


⁶¹⁾ Ueber Bildung dieses Körpers aus Dicarboxylglutaconsäureäther vergleiche man Ruhemann und Morrell, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2744 und Band und Guthzeit, diese Annalen **285**, 144.



Mit Eis abgekühlt, erstarrt der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, aus welcher man durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Ligroin farblose Tafelchen vom Schmelzp. 50° erhält.

Methoxymethylenmalonsäuremethylether,

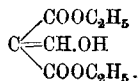


Krystallinische Masse vom Schmelzp. 46° und Siedepunkt 167° bei 20 mm Druck. Krystallisirt aus einer Mischung von Essigäther und Ligroin in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

0,2642 g gaben 0,4664 CO₂ und 0,1361 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₀ O ₅	
C	48,28	48,14
H	5,74	5,72

2. Oxymethylenmalonsäureäther,



Der Aethoxymethylenäther wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht und bei Wasserbadwärme nur langsam angegriffen. Die Umwandlung in den Oxymethylenäther muss daher mit alkoholischem Kali geschehen, welches man in berechneter Menge der Lösung des Aethoxymethylenäthers in dem 12fachen Volumen Aether allmählich und unter sorgfältiger Abkühlung auf 0° zufügt. Das Kaliumsalz scheidet sich als dicker Brei ab und wird, nachdem die Mischung einige Stunden gestanden hat, durch Zusatz von Eiswasser gelöst. Die von dem aufschwimmenden Aether getrennte Salzlösung wird nochmals mit Aether ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Schwefel-

säure versetzt, bis die Oelfällung beendet ist. Das Oel nimmt man mit Aether auf, trocknet einige Zeit (nicht zu lange) über Chlorcalcium, destillirt das Lösungsmittel ab und rectificirt den Rückstand im Vacuum (Siedep. 107—109° bei 12 mm Druck). Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pC. der Theorie.

0,1396 g gaben 0,2602 CO₂ und 0,0827 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	51,06	50,82
H	6,38	6,58

Farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel vom spec. Gew. 1,128 bei 20°. Siedet fast unzersetzt bei 217—219°, unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes von Aethoxylcumalindicarbonsäureäther. Wird von wässrigen Alkalicarbonaten beim Schütteln leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelorange-roth. Blaues Lackmuspapier wird von der wässrig-alkoholischen Lösung stark geröthet. Gleichwohl scheint die Substanz an Acidität den beiden anderen Oxymethylenverbindungen etwas nachzustehen, indem bei der Titration mit n-Natron und Phenolphthaleïn etwas weniger Alkali als berechnet verbraucht wurde; doch kann dies auch durch eine kleine Beimengung von Malonsäureäther verursacht sein.

3,005 g, in 100 ccm 50procentigen Alkohols gelöst, erforderten zum Eintritt der Rothfärbung 14 ccm; berechnet 15,9 ccm.

Kaliumsalz, (C₇H₁₀O₄)=CH.OK. — Ein Theil des bei der Darstellung des Oxymethylenäthers als Zwischenproduct erhaltenen Salzes wurde nach Absaugen der Mutterlauge aus heissem Alkohol umkrystallisirt und schied sich, wenn auch wenig vollständig, beim Erkalten und längerem Einstellen der Lösung in Eiswasser in farblosen, kurzen, feinen Prismen wieder ab.

0,4019 g, lufttrocken, gaben 0,1545 K₂SO₄.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₅ .K	Gefunden
K	17,25	17,23

Baryumsalz, $[(C_7H_{10}O_4)=CH.O]_2Ba$. — Der Oxymethylenäther wurde mit etwas weniger wie der berechneten Menge Natronlauge (normal) geschüttelt und die filtrirte Lösung mit Baryumchlorid versetzt. Nach einigem Stehen krystallisirte das Salz in kleinen, weissen, krystallwasserfreien Täfelchen aus.

0,4995 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,1925 $BaCO_3$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{11}O_5)_2Ba$	
Ba	26,81	26,80

Kupfersalz, $[(C_7H_{10}O_4)=CH.O]_2Cu + H_2O$. — Scheidet sich als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag ab, wenn eine concentrirte alkoholische Lösung des Aethers mit wässrigem Kupferacetat versetzt wird. Aus heissem wässrigem Alkohol krystallisirt es in hübschen Blättchen, welche sich im Vacuum über Schwefelsäure, durch Verlust des Krystallwassers, dunkelgrün färben. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 119° , das wasserfreie bei 138° .

1,1286 g, lufttrocken, verloren bei viertägigem Verweilen im Vacuum 0,0458 g.

0,5218 g, lufttrocken, gaben 0,089 CuO .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{11}O_5)_2Cu + H_2O$	
H_2O	3,95	4,05
Cu	13,85	13,60

Silbernitrat bewirkt in concentrirteren Lösungen des Natriumsalzes einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich unter Bildung eines Silberspiegels rasch zersetzt.

Oxymethylenmalonsäure selbst habe ich aus dem Aether nicht erhalten können; Alkalien, Barytwasser u. s. w. spalten gleich weiter in Malonsäure und Ameisensäure. Ruhemann und Morrell⁶²⁾ wollten die Säure (als Baryumsalz) bei der Einwirkung von Barytwasser auf Amidomethylenmalonsäureäther erhalten haben; nach Bolam⁶³⁾ sollte Dicarboxylglutaconsäure-

⁶²⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 749.

⁶³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3061.

äther mit Barytwasser in Malonsäure und Oxymethylenmalonsäure zerfallen. Beide Angaben sind indess später widerrufen worden⁶⁴). Vielleicht gelingt es, Kaliummalonat durch Erwärmen mit Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid in äthoxymethylenmalonsaures Kalium zu verwandeln und daraus die gesuchte Säure zu gewinnen. Versuche hierüber möchte ich mir vorbehalten.

3. Aethoxymethylenmalonsäureäther und Hydroxylamin.

Eine wässrig-alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin⁶⁵) ($2\frac{1}{2}$ Molekülen) wurde mit dem Aethoxymethylenäther (ein Molekül) versetzt, 12 Stunden stehen gelassen und schliesslich zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wassers im Vacuum hinterblieb ein Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte und offenbar ein Salz (wohl Hydroxylaminsalz) war, da er sich der Hauptsache nach leicht in Wasser auflöste. Diese Lösung gab mit Salzsäure (nicht mit Essigsäure) einen reichlichen krystallinischen Niederschlag. Die Fällung wurde abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt; die Analyse führte zur Formel $C_6H_7NO_4$.

0,1525 g gaben 0,2581 CO_2 und 0,066 H_2O .

0,2863 g „ 24,1 ccm Stickgas bei 24° und 747 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_7NO_4$	
C	45,86	46,16
H	4,46	4,81
N	8,92	9,25

Die Substanz, die demnach aus Aethoxymethylenmalonsäureäther $C_{10}H_{16}O_5$ nach der Gleichung



⁶⁴) Ruhemann und Morrell, Journ. chem. Soc. **61**, 793; Guthzeit und Bolam, Journ. f. prakt. Chem. **54**, 359.

⁶⁵) Dargestellt durch Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis, längeres Stehenlassen in Eis und Absaugen von dem ausgeschiedenen Chlorkalium.

entstanden ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in lockeren, weissen Nadelchen, aus heissem Wasser in langen, platten Nadeln, vom Habitus der Benzoësäure; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Langsam erhitzt schmilzt sie unter gänzlichem Zerfall (Gasentwicklung und Bräunung) zwischen 160° und 165°, rasch erhitzt bedeutend höher bei circa 183—185°. Die Substanz ist eine starke Säure, leicht löslich schon in verdünntem wässrigem Kaliumacetat, daraus fällbar nur mit Mineralsäuren, nicht mit Essigsäure; die alkalischen Lösungen sind farblos (nicht gelb). Kupferacetat giebt mit der alkoholischen Lösung einen grünen, etwas gelbstichigen Niederschlag, Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, die auf Zusatz von Kaliumacetat wieder verschwindet.

Silbernitrat scheidet aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung ein weisses, feinnadliges, recht beständiges *Silbersalz* ab von der Formel $(C_6H_6NO_4)Ag$.

0,2848 g gaben 0,1545 AgCl.

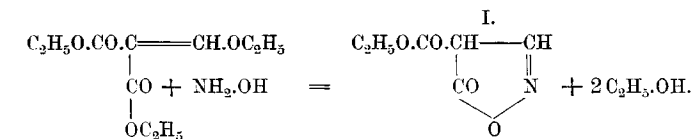
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_6NO_4 \cdot Ag$	
Ag	40,91	40,80

Wie aus diesem Salze, ergibt sich die Monobasicität der Säure auch aus der Titration mit n-Alkali (mit Phenolphthalein als Indicator):

0,907 g, in 11,5 cem n-Natron gelöst, erforderten zum Verschwinden der Rothfärbung 5,9 cem n-Salzsäure; berechnet 5,7 cem.

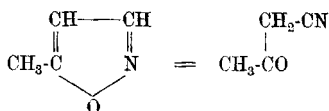
0,9827 g, feingepulvert in wässrigem Alkohol suspendirt, erforderten zur Neutralisation 6,4 cem n-Natron; berechnet 6,3 cem.

Da Phenylhydrazin mit Aethoxymethylenmalonsäureäther 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureäther giebt⁶⁶⁾, konnte die mit Hydroxylamin entstandene Substanz ein entsprechendes Isoxazolonderivat — *Isoxazolon-β-carbonsäureäther* — sein:

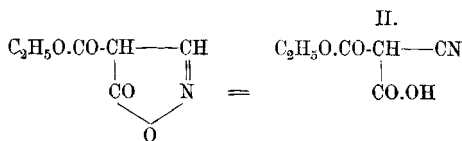


⁶⁶⁾ Claisen und Haase, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 36.

Andererseits ist früher⁶⁷⁾ gezeigt worden, dass Isoxazole mit unbesetzter γ -Stellung leicht in die isomeren Cyanverbindungen übergehen; z. B.

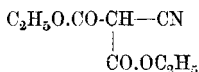


Es konnte also auch *Cyanmalonmonoäthyläthersäure* vorliegen, die aus primär gebildetem Isoxazolencarbonsäureäther durch eine ähnliche Umlagerung entstanden war:



Mit dieser Auffassung schienen die stark sauren Eigenschaften des Körpers noch besser als mit der ersten Formel vereinbar zu sein.

Um Gewissheit hierüber zu erlangen, wurde das Silbersalz $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ag}$ durch Behandlung mit Jodäthyl in den *Aethyläther* $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4)\text{C}_2\text{H}_5$ verwandelt. Je nachdem dieser sich als identisch erwies mit dem aus Haller's Arbeiten⁶⁸⁾ schon bekannten Cyanmalonsäurediäthyläther



oder als verschieden davon, musste der ursprünglichen Verbindung Formel II oder Formel I zuerkannt werden.

Der Aethyläther konnte nun leicht durch mehrstündiges Erwärmen des Silbersalzes auf dem Wasserbade mit Jodäthyl unter Verdünnung mit etwas gewöhnlichem Aether erhalten werden. Anfangs ölig, erstarrte er bei längerem Verweilen an

⁶⁷⁾ Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 130; **25**, 1787; diese Annalen **281**, 348.

⁶⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2244; **20** (Ref.), 563; **22** (Ref.), 567; Ann. chim. et phys. (6) **16**, 419.

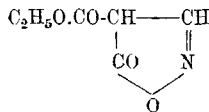
einem kühlen Orte zu einem krystallinischen Kuchen, der auf Thontellern abgesaugt und dann in wenig Methylalkohol gelöst wurde; auf Zusatz von Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und Einstellen in Eiswasser schieden sich hübsche weisse Nadeln vom Schmelzp. 46° ab.

0,2325 g gaben 0,4427 CO_2 und 0,125 H_2O .

0,3073 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 25° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4)\text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C	51,89	51,93
H	5,95	5,97
N	7,57	7,61

Der Aethyläther ist also verschieden von dem isomeren Cyanmalonsäurediäthyläther⁶⁹⁾ und weicht auch im chemischen Verhalten ganz davon ab; in Alkalien und Alkalicarbonaten ist er unlöslich und wird von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht gefärbt. Die ursprüngliche Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ kann also nicht Cyanmalonäthyläthersäure, sondern muss *Isoxazolonyl-carbonsäureäther*



sein.

In ähnlicher Weise, durch Erhitzen des Silbersalzes $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4)\text{Ag}$ mit überschüssigem Methyljodid im Rohre auf 100° , wurde das *Methylderivat* $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4)\text{CH}_3$ dargestellt. Dem auf dem Wasserbade eingedunsteten Rohrinhalte wurde das entstandene Product durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol entzogen. Beim Stehenlassen des alkoholischen Auszugs im Vacuum über Schwefelsäure schied es sich in weissen Nadeln und Prismen vom Schmelzp. $96\text{--}97^{\circ}$ ab. In Aether ist es ziemlich schwer löslich.

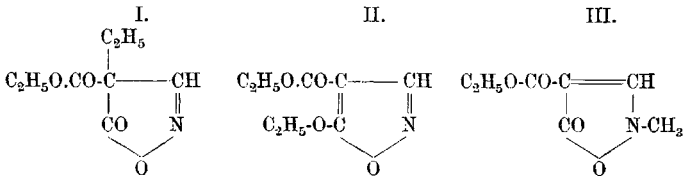
0,185 g gaben 0,332 CO_2 und 0,0935 H_2O .

0,3145 g „ 23,6 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

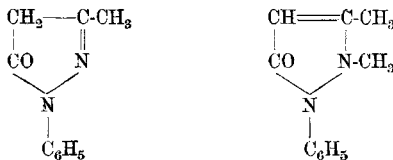
⁶⁹⁾ Derselbe ist flüssig, erstarrt noch nicht bei -14° , löst sich leicht in Alkalicarbonaten und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

	Berechnet für (C ₆ H ₆ NO ₄)CH ₃	Gefunden
C	49,12	48,94
H	5,26	5,60
N	8,18	8,41

Zu bestimmen war nun noch die Formel dieser Alkylderivate, indem dieselben den Alkylrest entweder am Kohlenstoff oder am Sauerstoff oder am Stickstoff enthalten konnten:



Formel III war a priori die wahrscheinlichste, indem von dem den Isoxazolonen in so vieler Hinsicht ähnlichen Methylphenylpyrazolon (dem „technischen“ Pyrazolon) schon bekannt ist⁷⁰⁾, dass es bei der Behandlung seines Silbersalzes mit Methyljodid das n-methylirte Derivat (Antipyrin) giebt:



Den Beweis für die Richtigkeit dieser Vermuthung lieferte das Verhalten der Alkylderivate gegen concentrirte Kalilauge; beim Kochen damit zerfielen sie in kohlen-saures Salz, malon-saures Salz und Aethyl- bzw. Methylamin. Die Körper enthalten also in der That das Alkyl am Stickstoff und muss ihre Beziehung zu der Ausgangssubstanz daher durch die Formeln

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\text{---}\text{CH}\text{---}\text{CH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\text{---}\text{C}=\text{CH} \\ || \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{N}\text{---}\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

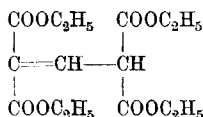
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CO}\text{---}\text{C}=\text{CH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{N}\text{---}\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$

ausgedrückt werden⁷¹⁾.

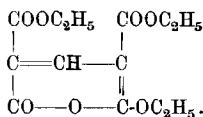
⁷⁰⁾ Diese Annalen **266**, 125 und 133.

⁷¹⁾ Während des Druckes dieser Abhandlung theilte Ruhemann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1083) mit, dass Dicarboxylglutacon-

4. Methenylbismalonsäureäther (Dicarboxylglutonsäureäther),



und Aethoxycumalindicarbonsäureäther,

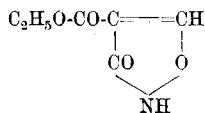


Der nach dem Abdestilliren des rohen Aethoxymethylenmalonsäureäthers verbliebene bräunliche, syrupöse Rückstand erstarrte bei längerem Aufbewahren zu einer halbfesten Masse, welche sich durch Waschen mit etwas Aether und nachfolgendes Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn leicht reinigen liess. Die nunmehr farblosen, nadeligen, bei 94° schmelzenden Krystalle ergaben bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ berechnet.

I. 0,1869 g gaben 0,3765 CO_2 und 0,094 H_2O .

II. 0,1862 g „ 0,3762 CO_2 „ 0,095 H_2O .

säureäther leicht mit Hydroxylamin reagirt unter Abspaltung von Malonsäureäther und Bildung einer Substanz $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$, welche nach Meinung des genannten Forschers die Formel



besitzt. Dieser „Pyroxoloncarbonsäureäther“ ist mit dem oben beschriebenen Isoxazolocarbonsäureäther offenbar identisch, wie dies namentlich aus dem Schmelzpunkte des Methylderivats (96—97°) hervorgeht. Die Gründe, aus welchen ich der Auffassung von Ruhemann nicht beipflichten kann, sind in einer kurzen Erwiderung auf dessen Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1480) auseinandergesetzt.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	54,93	54,93	55,09
H	5,63	5,59	5,66

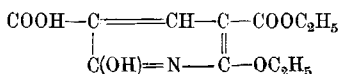
Molekulargewichtsbestimmung:

I. Angewandt 0,2788 g in 17,468 Eisessig; Gefrierpunktniedrigung $0,22^\circ$.

II. Angewandt 0,3585 g in 12,8 Benzol; Erniedrigung $0,48^\circ$.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
284	283	286

Zusammensetzung, Herkunft und Eigenschaften des Körpers machten es wahrscheinlich, dass in ihm der Guthzeit-Dressel'sche *Aethoxylcumalindicarbonsäureäther*⁷²⁾ vorlag. Um sicher zu gehen, wurde die Substanz nach den Angaben der genannten Forscher mit wässrigem Ammoniak behandelt; es resultirte eine Verbindung, welche sich durch ihren Schmelzpunkt ($159-160^\circ$) und ihre Zusammensetzung als die von Guthzeit und Dressel⁷³⁾ beschriebene *Aethoxyloxypyridindicarbonsäure*



erwies.

0,212 g gaben 0,4013 CO_2 und 0,0974 H_2O .

0,281 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

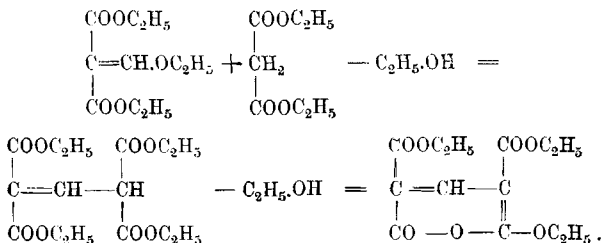
	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_6$	Gefunden
H	5,10	5,08
N	5,49	5,76

Die Bildung des Aethoxylcumalindicarbonsäureäthers ist leicht verständlich. Ein Theil des entstandenen Aethoxymethylenäthers hatte sich unter Alkoholaustritt mit noch vorhandenem Malonsäureäther zu Methenylbismalonsäureäther (Dicarboxylglutaconsäureäther) verbunden und aus dem letzteren

⁷²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1413.

⁷³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**; 1427 und diese Annalen **262**, 89.

war in schon bekannter Weise beim Erhitzen das Cumalinderivat entstanden:



Sehr glatt konnte nun, genau wie in den früheren Fällen, die Condensation zu dem Methenyläther durch Zusammensetzen von alkoholischem Natriummalonsäureäther mit der berechneten Menge des Aethoxymethylenäthers bewirkt werden. Bald trat reichliche Abscheidung eines gelben Salzes ein, welches die Zusammensetzung des *Natriumdicarboxylglutaconsäureäthers*⁷⁴⁾ besass.

0,4193 g gaben 0,0841 Na₂SO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₁ O ₈ Na	
Na	6,51	6,49

Durch Zersetzung mit Salzsäure wurde aus dem Salz reiner farbloser *Dicarboxylglutaconsäureäther* erhalten:

0,1817 g gaben 0,362 CO₂ und 0,1094 H₂O.

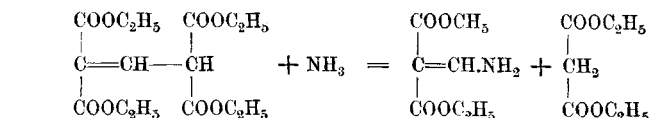
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₃ O ₈	
C	54,54	54,33
H	6,67	6,68

Das Kupfersalz (gelbgrüne, glänzende Nadeln aus heissem Alkohol) schmolz bei 177°. Erwähnt sei noch, dass der Aether, wie auch die früher beschriebenen Methenyläther, stark bitteren Geschmack besitzt.

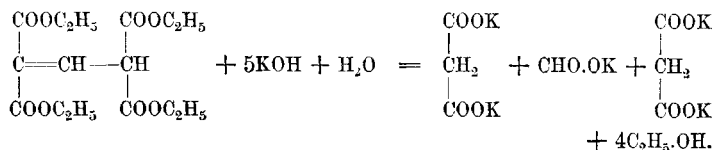
Ruhemann und Guthzeit finden es auffallend, dass der Dicarboxylglutaconsäureäther (Methenylbimalonsäureäther) von

⁷⁴⁾ Diese Annalen **222**, 249 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 1414.

alkalischen Agentien so leicht in Malonsäure und Ameisensäure bzw. in Malonsäure und Derivate der Oxymethylenmalonsäure gespalten wird, z. B.:



oder



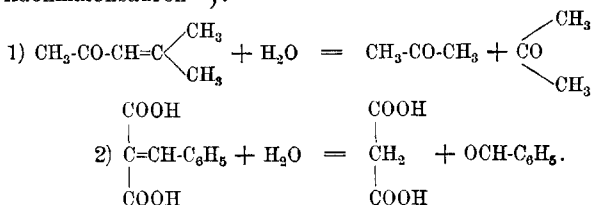
Ich meine, dass der Vorgang sein Auffallendes verliert und sich schon bekannten Gesetzmässigkeiten unterordnet, wenn man folgende Punkte in Betracht zieht:

1) In der Regel werden Körper, welche durch Condensation von organischen Säuren bzw. Säurederivaten (Aethern, Orthoäthern, Säurechloriden) mit aliphatischen Verbindungen entstanden sind, durch Alkalien leicht in ihre Componenten zurückzerlegt⁷⁵⁾. Von einer Verbindung, welche sich aus Malonsäureäther und Ameisensäurederivaten (Chloroform, Orthoameisenäther) oder aus Malonsäureäther und Aethoxymethylenmalonsäureäther zusammensetzen lässt, kann es daher nicht überraschen, dass sie grosse Neigung besitzt, mit wässrigen Alkalien in diese Bestandtheile wieder zu zerfallen.

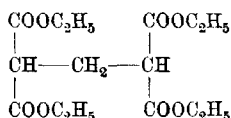
2) Bei Körpern, welche direct neben einer Kohlenstoffdoppelbindung negative Gruppen enthalten, ist schon öfter ein leichtes Zerfallen der Kohlenstoffkette unter Aufnahme von Wasser wahrgenommen worden. Ich erinnere an die vor

⁷⁵⁾ Ausgenommen natürlich die Fälle, wo mit der Synthese zugleich Ringschluss stattgefunden hat, wie bei der Bildung der Metaoxyvitinsäure aus Natracetessigäther und Chloroform. — Ueber Zusammenhang zwischen Synthese und Spaltung vergl. auch die früheren Darlegungen Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2179; **22**, 1019; diese Annalen **277**, 204.

20 Jahren von mir nachgewiesene Rückspaltbarkeit des Mesityloxyds in zwei Moleküle Aceton⁷⁶⁾ und an das später beobachtete analoge Verhalten der Alkyldenacetessigäther und Alkyldenmalonsäuren⁷⁷⁾:



Dass auch im vorliegenden Falle die geringe Beständigkeit der Kohlenstoffkette durch die darin enthaltene Doppelbindung verursacht ist, geht daraus hervor, dass nach Aufhebung der letzteren durch Wasserstoffanlagerung, also nach Umwandlung des Körpers in den Methylenbismalonsäureäther



eine entsprechende Spaltung nicht mehr eintritt.

Nun zeigt allerdings Ruhemann durch Reactionen, die man als beweiskräftig gelten lassen muss, dass bei dem Dicarboxylglutaconsäureäther das Zerfallen nicht an der Stelle der doppelten, sondern der benachbarten einfachen⁷⁸⁾ Bindung er-

⁷⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1168; diese Annalen **180**, 19 und **291**, 124.

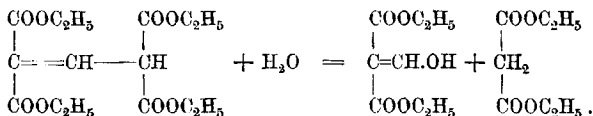
⁷⁷⁾ Diese Annalen **218**, 137 und 173.

⁷⁸⁾ So ganz ohne Analogie, wie Ruhemann anzunehmen scheint, ist diese Durchspaltung einer *einfachen* Kohlenstoffbindung durch alkalische Agentien übrigens nicht. Man denke an die α -Oxycyanide R-CH(OH)-CN , welche von Alkalien schon in der Kälte in Aldehyde und Alkalicyanide zerlegt werden:

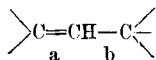


Die Nachbarschaft des Hydroxyls genügt hier, um die bei den einfachen Nitrilen $\text{R-CH}_2\text{-CN}$ auf keine Weise abzutrennende Cyangruppe ganz leicht ablösbar zu machen. Noch manche ähnliche Fälle liessen sich anführen.

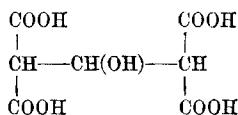
folgt. Demnach würde der bei der Spaltung des Aethers mit Alkalien anzunehmende Zwischenvorgang der folgende sein:



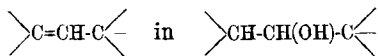
Ich meine indessen, dass beide Spaltungsarten — der Zerfall der Gruppierung



entweder bei a oder bei b — sich unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen lassen durch die schon in meiner ersten Abhandlung⁷⁹⁾ über das Mesityloxyd entwickelte Annahme, dass solchen Spaltungen immer eine Addition des spaltenden Agens (Wasser, Alkali, Ammoniak u. s. w.) an die Doppelbindung vorausgeht. In der That haben Guthzeit und Bolam⁸⁰⁾ unter den Producten der Behandlung des Dicarboxylglutaconsäureäthers mit Barytwasser Oxyglutarsäure gefunden, die doch wohl nur aus vorher gebildeter Dicarboxyloxyglutarsäure



entstanden sein kann. Durch den Uebergang von



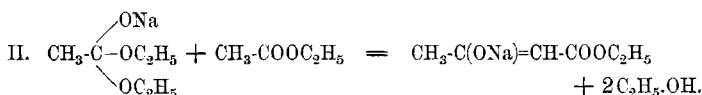
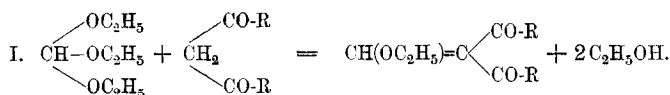
kommt aber der Gegensatz zwischen der doppelten und einfachen Bindung überhaupt zum Verschwinden; man hat nunmehr zwei Reste, welche *gleichartig* — jeder durch eine einfache Bindung — an das mittlere -CH(OH)- gebunden sind. Welcher der beiden Reste sich ablöst, wird wohl nur von den Gruppen abhängen, mit denen das sich abtrennende Kohlenstoffatom beladen ist, nicht aber davon, wo früher (vor der Addition) die doppelte bzw. die einfache Bindung lag.

⁷⁹⁾ Inaug.-Dissert. Bonn 1874, Seite 30.

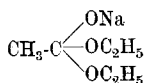
⁸⁰⁾ Journ. f. prakt. Chem. **54**, 365.

Schlussbemerkungen.

Wie der Gedanke, die Oxymethylenderivate der Verbindungen $R\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ mit Hilfe eines Orthoderivates der Ameisensäure zu gewinnen, den Vorstellungen entsprang, welche ich mir über die Entstehung des Acetessigäthers gebildet hatte, so darf in dem thatsächlichen Statthaben dieser Condensationen wohl eine weitere Stütze für die Richtigkeit jener Ansicht erblickt werden:



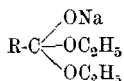
Bei der wachsenden Wahrscheinlichkeit dieser Theorie und weil die Gründe für sie sich erst nach und nach ergeben haben und daher an verschiedenen Orten⁸¹⁾ mitgeteilt worden sind, halte ich es für angebracht, das ganze Beweismaterial einmal übersichtlich zusammenzustellen. Es handelt sich also darum zu zeigen, dass die unter dem Einflusse des Natriums sich vollziehende Verkettung zweier Moleküle Essigäther zu Natracetessigäther durch das additionelle Orthoderivat



und nicht, wie die ältere Theorie will, durch zunächst entstandenen Natriumessigäther $\text{CH}_2\text{Na-COOC}_2\text{H}_5$ vermittelt wird. Aus den folgenden Thatsachen scheint mir dies mit genügender Sicherheit hervorzugehen:

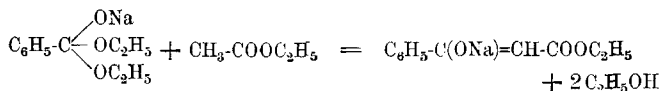
1) Säureäther, welche keine secundäre Condensation zulassen, z. B. Benzoëäther, können thatsächlich mit Natriumäthylat zu Additionsproducten der angenommenen Art

⁸¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 646, 651, 2178; **21**, 1132, 1154; **22**, 533, 3279; **26**, 2730; Bull. de la soc. chim. [3] **1**, 496 u. 507; diese Annalen **281**, 312 und 329.



verbunden werden.

2) Das in dieser Weise *vorher erzeugte* Additionsproduct von Benzoäther und Natriumäthylat reagirt mit Essigäther unter Bildung von Natriumbenzoylessigäther, was am einfachsten durch die Gleichung



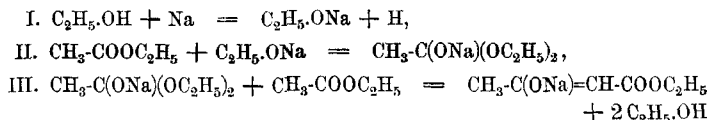
auszudrücken ist.

3) Geuther⁸²⁾ fand schon, dass beim Erhitzen von Essigäther mit trockenem Natriumäthylat in gewissem Betrage Natracetessigäther entsteht. Dies braucht nicht nothwendig im Sinne der vorherigen Bildung von $\text{CH}_3\text{-C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ gedeutet zu werden; das Natriumäthylat, als begierig alkoholabsorbirendes Mittel, könnte hier einfach alkoholentziehend wirken oder es könnte sich mit dem Essigäther zunächst zu Natriumessigäther $\text{CH}_2\text{Na-COOC}_2\text{H}_5$ umsetzen. Beides wird aber ausgeschlossen durch die spätere Beobachtung, dass andere der Natracetessigätherbildung zweifellos analoge Condensationen, z. B. die des Oxaläthers mit Essigäther zu Natriumoxalessigäther, sich schon mit *alkoholischem* Natriumäthylat und zwar in der Kälte bewirken lassen. Weder kann hier, in alkoholischer Lösung, von einer alkoholentziehenden Wirkung des Natriumäthylats die Rede sein, noch kann angenommen werden, dass mit alkoholischem Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur der Essigäther sich zu $\text{CH}_2\text{Na-COOC}_2\text{H}_5$ umsetzt.

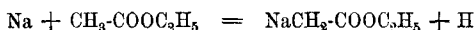
4) Auf ganz absoluten Essigäther wirkt Natrium überhaupt nicht ein, vielmehr muss zur Einleitung der Reaction etwas (wenn auch nur eine Spur) Alkohol vorhanden sein. Indem sich mit diesem, zunächst nur in geringem Betrage, die angenommenen Umsetzungen

⁸²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 353.

94 *Claisen, Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen.*

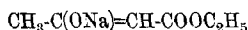


abspielen, wird neuer Alkohol und zwar doppelt so viel als anfangs vorhanden war, gebildet, der nun abermals in die Reaction eintritt. Indem so die Menge des Alkohols stetig zunimmt, muss — wie es auch thatsächlich der Fall ist — die bei alkoholarmem Essigäther anfangs träge Reaction immer lebhafter werden. Die Zurückführung des Processes auf die Anfangsgleichung



erklärt einerseits nicht die Nothwendigkeit der Gegenwart von etwas Alkohol, andererseits sollte unter dieser Annahme die Umsetzung gerade im Anfange am heftigsten sein und nachher an Lebhaftigkeit nachlassen.

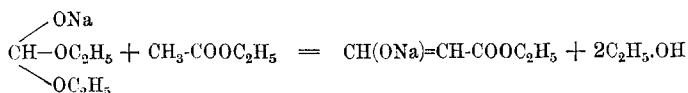
5) Bei dem Natracetessigäther selbst wird die Schärfe des Beweises dadurch beeinträchtigt, dass die Constitution von jenem noch nicht sicher entschieden ist und man daher nicht weiss, ob das nach meiner Annahme primär entstehende



als solches erhalten bleibt oder sich secundär in

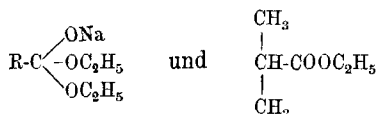


umlagert. Eine willkommene Vervollständigung des Beweises bildet es daher, dass ich von den Condensationsproducten des Ameisenäthers mit Säureäthern oder Ketonen nachweisen konnte, dass sie Oxymethylenverbindungen sind, also als Natriumsalze das Metall am Sauerstoff enthalten. Die in ihrem äusseren Verlaufe der Natracetessigätherbildung völlig gleichende Condensation des Ameisenäthers mit Essigäther bei Gegenwart von Natrium *kann daher nicht anders* als durch das Schema



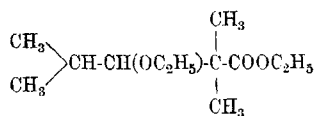
dargestellt werden und danach ist es doch höchst wahrscheinlich, dass *wenigstens primär* die Natracetessigäthersynthese denselben Verlauf nimmt.

6) Den besten Prüfstein bildet das Verhalten der nach der Formel $R_2CH-COOC_2H_5$ zusammengesetzten Homologen des Essigäthers, beispielsweise des Isobuttersäureäthers. Man ersieht leicht, dass zwischen

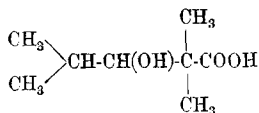


der von der Theorie geforderte Austritt zweier Moleküle Alkohol nicht mehr möglich ist. In der That konnte ich durch Erhitzen von Isobuttersäureäther mit trockenem Natriumäthylat keine Spur von Isobutyrylisobuttersäureäther gewinnen und in Uebereinstimmung hiermit fand Wislicenus jun.⁸³⁾, dass der mit n-Buttersäureäther leicht sich condensirende Oxaläther auf Isobuttersäureäther durchaus keine Wirkung ausübt.

Hingegen beobachtete Hantzsch⁸⁴⁾, dass *metallisches* Natrium lebhaft mit Isobuttersäureäther reagirt unter Bildung eines Aethers $C_{12}H_{24}O_3$, welchem nach Meinung des genannten Forschers die Formel



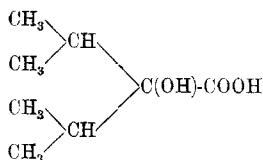
zukommt. Die aus diesem Aether bei der Verseifung resultirende Säure $C_8H_{16}O_3$ (Schmelzpt. 111—112°) würde demnach die Formel



⁸³⁾ Diese Annalen **246**, 339.

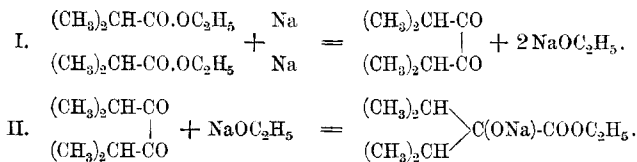
⁸⁴⁾ Diese Annalen **249**, 54; vergl. auch Wohlbrück, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2332 und Brüggemann, diese Annalen **246**, 145.

besitzen. Bei der beobachteten völligen Indifferenz des Isobuttersäureäthers gegen Natriumäthylat war mir diese Angabe auffallend und der Verdacht, die Säure könne anders constituirt sein, steigerte sich, als ich bei Durchsicht der Körper $C_8H_{16}O_3$ in Beilstein's Handbuch⁸⁵⁾ auf die Markownikow'sche *Diisopropyloxalsäure* (Schmelzpt. 110—111°)



stieß, welche viele Aehnlichkeit mit der obigen Säure aufweist. Schon vor einigen Jahren habe ich daher durch meinen damaligen Privatassistenten Herrn Dr. Fette die Säure auf dem von Hantzsch angegebenen Wege darstellen lassen und mich durch einen eingehenden Vergleich überzeugt, dass sie mit der Diisopropyloxalsäure (richtiger Diisopropylglycolsäure) in der That identisch ist. Eine Mittheilung dieser Arbeit hat keinen Zweck mehr, da inzwischen von Barylowitsch⁸⁶⁾, welcher von anderen Gesichtspunkten aus einen Vergleich der beiden Säuren unternahm, die Identität derselben ebenfalls dargethan worden ist.

Die bei der Behandlung des Isobuttersäureäthers mit Natrium stattfindende Reaction hat also mit der Natracetessigäthersynthese nichts gemein. Der Hantzsch'sche Aether $C_{12}H_{24}O_3$ ist Diisopropyl-äthylglycolsäureäther, dessen Bildung man sich durch die folgenden Phasen⁸⁷⁾ vermittelt denken kann:

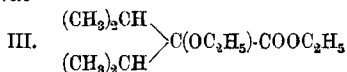


⁸⁵⁾ Damalige 2. Auflage, **1**, 528.

⁸⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2463.

⁸⁷⁾ Auf einen ähnlichen Mechanismus ist wohl auch die noch nicht

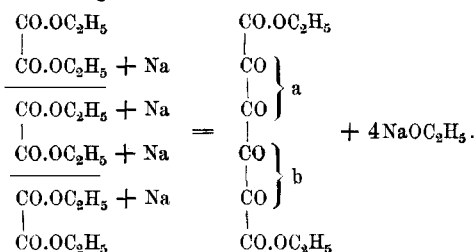
Mit noch vorhandenem Isobuttersäureäther setzt diese Natriumverbindung sich schliesslich zu Natriumisobutyrat und dem Aethylderivat



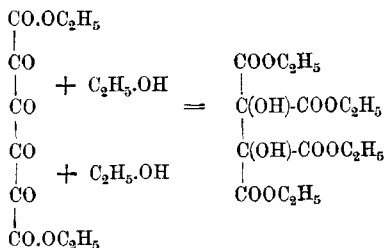
um.

Eben in dem Umstande, dass, sobald die von mir vortragene Theorie keine der Bildung des Natracetessigäthers

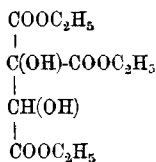
genügend erklärte Bildung des *Desoxalsäureäthers* aus Oxaläther und Natriumamalgame zurückzuführen:



Dieses intermediäre, unter den Bedingungen seiner Bildung nicht beständige Product unterliegt als Tetraketon in Folge der Gegenwart des Natriumäthylats einer zweimaligen „Benzilsäureumlagerung“ (an den Stellen a und b):



Durch Abspaltung von einer der vier Carboxäthylgruppen wird schliesslich Desoxalsäureäther (= Carboxyltraubensäuretriäthyläther)



gebildet.

ähnliche Condensation mehr erlaubt, die Reaction sogleich einen anderen und principiell verschiedenen Verlauf nimmt, darf wohl das schlagendste Argument für die Richtigkeit jener Ansicht erblickt werden. Ueberhaupt meine ich im Hinblick auf das umfangreiche und unter sich so wohlübereinstimmende Beweismaterial sagen zu können, dass es sich hier um keine blosse Annahme mehr handelt, sondern um einen nahezu sicher bewiesenen chemischen Vorgang.

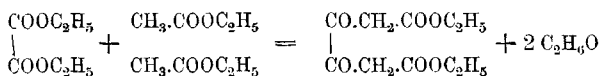
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Würzburg.

Ueber die Synthese ringförmiger Verbindungen mit
Oxalsäureester;

von *Wilhelm Wislicenus* und *August Schwanhäusser*.

(Eingelaufen am 18. Juni 1897.)

Nachdem durch die Synthese des Ketipinsäureesters



nachgewiesen worden war, dass der Oxalester mit beiden Carbäthoxylgruppen zur Condensation befähigt ist¹⁾, lag es nahe, diese Möglichkeit zur Schliessung von Kohlenstoffringen auszunutzen. Die Leichtigkeit dieses Ringschlusses musste im Wesentlichen bedingt sein von der räumlichen Annäherung der beiden reactionsfähigen Methengruppen, in die der Oxalester eingreifen konnte. Der erste Versuch, auf diese Weise einen *viergliedrigen* Ring zu erhalten, wurde von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit M. Nassauer²⁾ angestellt. Es sollte nach der

¹⁾ W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 590.

²⁾ Diese Annalen **285**, 10.