

## Ueber das Verhalten von Natriummalonäther gegen Resorcinol;

von

Arthur Michael.

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde auf die Bildung des Methylumbelliferons durch Stehenlassen einer kalten Lösung von Resorcinol in alkoholischem Natriumacetessigäther, und ferner auf die Bildung eines fluorescirenden Körpers bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther hingewiesen. Der letzte Körper bildet sich allerdings beim mehrwöchentlichen Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther und Resorcinol in der Kälte, aber die Menge des Produktes ist verhältnissmässig gering, und die Reindarstellung desselben, wegen der gleichzeitigen Bildung von amorphen Nebenprodukten, sehr schwierig. Viel leichter und in reichlicher Menge, kann man die Verbindung erhalten, wenn man einer Lösung von Resorcinol in Acetessigäther, zu der man in der Kälte festes Natriumäthylat zugefügt hat, zehn Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, und zwar werden die Reagentien im äquivalenten Verhältniss angewendet. Man erhält ein reineres Produkt, wenn die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wird, da das Gemisch sich leicht an der Luft oxydirt, wobei Nebenprodukte gebildet werden. Die Masse wird in Wasser gelöst, und die Lösung angesäuert, wobei die neue Verbindung sich ausscheidet. Man reinigt den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, und erhält eine schöne, weisse, in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei  $191^{\circ}$ — $191,5^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Der Körper löst sich in kaltem Wasser fast nicht, in heissem spärlich, ist leicht löslich in heissem Alkohol und mässig in kaltem.

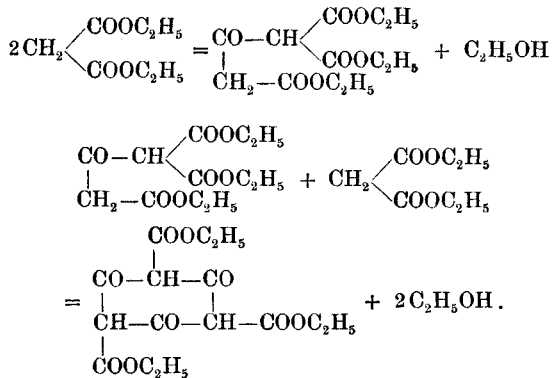
Die Lösung des Körpers in Alkalien besitzt eine sehr starke Fluorescenz, die besonders in verdünnter Lösung her-

---

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 35, 454.

vortritt, und der Fluorescenz des  $\beta$ -Methylumbelliferons sehr ähnlich ist. Die Substanz zeigt ziemlich stark saure Eigenschaften, und wird nicht aus einer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällt. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_{11}H_8O_5$ , sie unterscheidet sich daher von der des Methylumbelliferons durch den Mehrgehalt der Elemente von Kohlendioxyd. Die Constitution dieser Verbindung wurde in höchst einfacher Weise aufgeklärt, da sie beim Erhitzen auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt quantitativ in Methylumbelliferon und Kohlendioxyd sich spaltet. Sie ist daher eine  $\beta$ -Methylumbelliferoncarbonsäure, eine Ansicht über die Constitution, welche durch die Eigenschaften des Körpers bestätigt wird.

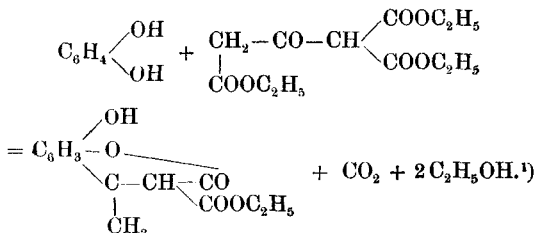
Die Bildung eines solchen Körpers wird verständlich, wenn man die Untersuchung von v. Baeyer<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Malonäther auf Natriummalonäther in Betracht zieht. v. Baeyer nimmt allerdings an, dass der Phloroglucintricarbonäther sogleich entsteht durch Alkoholaustritt aus 3 Mol. Malonäther, allein man ist gewiss berechtigt anzunehmen, dass intermediärer Acetontricarbonäther gebildet werde, und dass erst durch weitere Condensation desselben mit Malonäther das Phloroglucinderivat entstehe:



Die Bedingungen meines Versuches sind aber gerade der Bildung eines solchen intermediären Produktes günstig,

<sup>1)</sup> Ber. 1885, 3454.

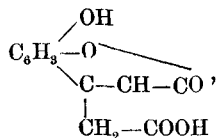
und ferner wird der gebildete Ketonsäureäther sogleich mit dem Resorcinol sich vereinigen, wobei er der Einwirkung des Natriummalonäthers entzogen wird. Die Bildung der  $\beta$ -Methylumbelliferoncarbonsäure aus Acetontricarbonäther und Resorcinol ist offenbar der Bildung des Methylumbelliferons aus Acetessigäther und Resorcinol analog, nur findet hier Kohlendioxydabspaltung statt:



Die Bildung des Acetontricarbonäthers durch Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonäther in der Kälte ist gewiss nicht ohne Interesse, und ich habe einen Versuch angestellt, um den Körper zu isoliren. Es wurde Malonäther mit festem Natriumäthylat auf dem Wasserbad erhitzt, und in der That entsteht auf diese Weise eine kleine Menge eines hoch siedenden Oels, das vielleicht den Acetontricarbonäther repräsentirt; es wurde aber nicht weiter untersucht, da v. Baeyer die Fortsetzung seiner Versuche beabsichtigt.

Tufts College, Mass.

<sup>1)</sup> Diese Constitution scheint mir wahrscheinlicher als



obwohl man hierüber nur Vermuthungen anstellen kann.