

# Untersuchungen über die Spaltungsproducte von $\alpha$ -Oxysäuren.

## Zweite Abhandlung.

### Ueber alkylsubstituirte Acetoncarbonsäuren ;

von *M. Dünschmann und H. v. Pechmann.*

In der vorhergehenden Abhandlung \*) ist kurz erwähnt worden, daß der neutrale Aether der Acetondicarbonsäure ebenso wie der Acetessigäther, Wasserstoff gegen Metalle und Kohlenwasserstoffradikale auszutauschen vermag. Während aber der Acetessigäther Metalle nur einmal, Alkyle zweimal in sich aufnehmen kann, legt der Acetondicarbonsäureäther eine doppelt so große Capacität an den Tag, indem er Platz für *zwei* Metallatome und *vier* Alkyle bietet.

Der Acetondicarbonsäureäther zeigt demnach bei diesen Reactionen das Verhalten eines im Methyl carbäthoxylirten Acetessigäthers, d. h. einer Verbindung, welche zwei mit Carbonylpaares verbundene Methylene enthält — eine Annahme, welche in der folgenden Constitutionsformel :



ihren Ausdruck findet.

Als Einleitung geben wir eine Uebersicht über die von uns dargestellten Verbindungen und eine Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

## I. Kapitel. Metallsalze.

Kaliumacetondicarbonsäureäther.

Dikaliumacetondicarbonsäureäther.

Kupferacetondicarbonsäureäther.

---

\*) Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2289 und M. Dünschmann, über den Acetondicarbonsäureäther und dessen Substitutionsproducte. Inaug.-Diss. München 1886.

## II. Kapitel. Aethylsubstitutionsproducte.

### A. *Aether.*

Aethylacetondicarbonsäureäther.

Diäthylacetondicarbonsäureäther.

Triäthylacetondicarbonsäureäther.

Tetraäthylacetondicarbonsäureäther.

### B. *Säuren.*

Diäthylacetondicarbonsäure.

Tetraäthylacetondicarbonsäure.

## III. Kapitel. Methylsubstitutionsproducte.

Methylacetondicarbonsäureäther.

Dimethylacetondicarbonsäureäther, daraus Diäthylketon.

## IV. Kapitel. Benzylsubstitutionsproducte.

### A. *Aether.*

Dibenzylacetondicarbonsäureäther.

### B. *Säuren.*

Dibenzylacetondicarbonsäure.

Tetrabenzylacetondicarbonsäure.

### C. *Spaltung.*

s-Dibenzylaceton, identisch mit Hydrozimmtsäureketon.

s-Dibenzylacetoxim.

## V. Kapitel. Einführung von Säureradikalen.

Diphenylpyrondicarbonsäureäther.

---

Die Hauptresultate der nachfolgenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen :

1) Der Acetondicarbonsäureäther liefert Metallverbindungen, welche denen des Acetessigäthers analog zusammengesetzt sind.

2) Im Acetondicarbonsäureäther können 4 Wasserstoffatome, welche 2 Methylenen angehören, successive durch Alkyle substituirt werden.

3) Die substituirten Acetondicarbonsäureäther liefern als Spaltungsproducte Substitutionsproducte, resp. Homologe des Acetons.

4) Von den beiden bei dem Eintritt zweier Alkyle in den Acetondicarbonsäureäther möglichen Disubstitutionsproducten entstehen nur die symmetrisch constituirten.

5) Die symmetrisch-substituirtten Alkylderivate des Acetondicarbonsäureäthers liefern krystallisirende Säuren und besitzen denselben Grad von Beständigkeit wie die Acetondicarbonsäure selbst. Die den unsymmetrischen Aethern entsprechenden Säuren konnten nicht isolirt werden.

6) Durch Einführung zweier Säurereste entstehen Derivate des Pyrons.

## I. Kapitel.

### Metallsalze.

*Kaliumacetondicarbonsäureäther,*  
 $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CHK}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5.$

Versetzt man ein Molekül Acetondicarbonsäureäther mit einem Molekül in Alkohol gelösten Kaliumhydroxydes, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit, rascher, wenn man etwas Aether zugiebt, zu einem dicken Krystallbrei obiger Verbindung. Sie wird abgesaugt, mit Alkohol-Aether ausgewaschen und kann zur Reinigung aus verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so verfilzte, concentrisch gruppirte Nadelchen, welche ohne Veränderung bei  $100^\circ$  getrocknet werden können.

0,3576 g des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0,1319  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{KO}_8$	
K	16,42	16,52.

Die wässerige Lösung des Salzes reagirt alkalisch und scheidet auf Zusatz von Säuren Acetondicarbonsäureäther ab. Beim Kochen zersetzt sie sich unter Bildung von Acetessigäther.

*Dikaliumacetondicarbonsäureäther,*  
 $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CHK}\cdot\text{CO}\cdot\text{CHK}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5.$

Diese Verbindung wird wie die vorige dargestellt, indem man auf 1 Mol. Aether 2 Mol. Aetzkali nimmt. Sie scheidet sich in Form kleiner, glänzender Krystallschuppen ab, welche sich an der Luft unter Kohlensäureanziehung zersetzen und nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können.

0,3906 g des mit Aether-Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2455  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{K}_2\text{O}_6$	
K	28,05	28,17.

Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch Säuren zerlegt. Beim Kochen tritt der Geruch nach Aceton auf.

Läfst man auf 1 Mol. Aether mehr als 2 Mol. Alkali einwirken, so erhält man immer nur die Dikaliumverbindung, woraus hervorgeht, dafs ein metallreicheres Salz ebenso wenig beständig ist, wie die Dinatriumverbindung des Acetessigäthers.

Für die symmetrische Constitution des beschriebenen Salzes spricht aufser der eben erwähnten Thatsache noch die Erfahrung, dafs auch die dialkylirten Acetondicarbonsäureäther symmetrischen Bau besitzen.

*Kupferacetondicarbonsäureäther,*  
 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5)_2.$

Schüttelt man den Aether für sich oder in wässrig-alkoholischer Lösung mit Kupferacetatlösung, so scheidet sich dieses Salz nach einiger Zeit als grüner Krystallbrei aus.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man büschelig gruppirte Kryställchen.

I. 0,2351 g Salz gaben 0,4017  $\text{CO}_2$  und 0,1227  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1860 g " " 0,3162 " , 0,0954  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,0321  $\text{CuO}$ .

	Berechnet für $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5)_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	46,42	46,57	46,36
H	5,59	5,81	5,70
Cu	13,64	—	13,75.

Aus diesen Zahlen folgt, daß das Kupfersalz nicht der Di- sondern der Monokaliumverbindung entspricht, indem ein Kupferatom die Reste zweier Moleküle Acetondicarbonsäure-äther verkettet.

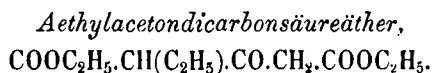
Die Verbindung schmilzt bei 142 bis 143° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol; sehr leicht löslich auch in kaltem Chloroform, schwer in Aether, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird der Aether wieder regenerirt.

## II. Kapitel.

### Aethylsubstitutionsproducte.

#### A. Aether.

Die Einführung von Alkylen in den Acetondicarbonsäure-äther geschieht nach dem für die Darstellung der substituirten Acetessigäther üblichen Verfahren. Die Ausbeuten bleiben hinter denjenigen, welche man bei letzterem erhält, zurück, da das zur Verarbeitung gelangende Ausgangsmaterial kein ganz homogenes Product darstellt.



100 g Acetondicarbonsäureäther (1 Mol.) werden mit einer Auflösung von 11,5 g Natrium (1 Mol.) in der 10 bis

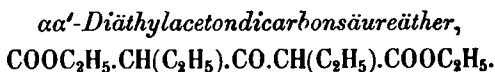
12fachen Menge Alkohol, hierauf mit 78 g Jodäthyl (1 Mol.) versetzt und am Rückflusskühler gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe nicht mehr alkalisch reagirt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene braungelbe Oel ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Zur Reinigung wird es bei einem Druck von 120 bis 130 mm destillirt und der zwischen 200 und 225° übergehende Theil weiter fractionirt. Bei dieser Operation läßt es sich, auch durch Verminderung des Druckes nicht vermeiden, daß eine verhältnißmäßig beträchtliche Menge des Productes verharzt. Man erhält schließlic 30 bis 40 g eines constant bei 207° siedenden Aethers von schwach süßlichem Geruch.

I. 0,1426 g gaben 0,2998 CO<sub>2</sub>.

II. 0,1498 g „ 0,3129 „ und 0,1070 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	57,39	57,2	57,16
H	7,83	—	7,96.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung roth.



Diese Verbindung wird aus dem monoäthylirten oder zweckmäßiger direct aus dem Acetondicarbonsäureäther dargestellt.

100 g Acetondicarbonsäureäther werden mit 11,5 g Natrium in 230 g Alkohol und 80 g Jodäthyl bis zur neutralen Reaction gekocht, nach dem Abkühlen nochmals die angegebenen Mengen alkoholischer Natriumlösung und Jodäthyl zugegeben und wiederum gekocht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser behandelte und durch Chlorcalcium getrocknete Oel wird bei 130 mm Druck destillirt und die bei 200 bis 225° übergehende

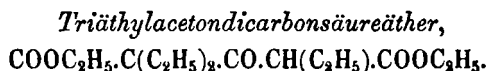
Portion fractionirt, bis man ein bei etwa 216° siedendes Product erhält. Die Ausbeute beträgt 50 pC. des Ausgangsmaterials.

0,1549 g gaben 0,3420 CO<sub>2</sub> und 0,1176 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	60,46	60,21
H	8,53	8,43.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nach einiger Zeit röthlich gefärbt.

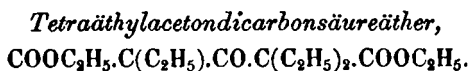
Die symmetrische Constitution mufs aus Analogie mit dem symmetrischen, experimentell (s. unten) nachgewiesenen Bau des dimethylirten und dibenzylirten Aethers geschlossen werden.



Aus dem zweifach äthylirten Aether auf bekannte Weise dargestellt. Nach viermaligem Fractioniren bei 130 mm erhält man ihn als eine unter diesem Druck bei 223 bis 224° siedende Flüssigkeit.

0,1521 g gaben 0,3493 CO<sub>2</sub> und 0,1262 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	62,93	62,64
H	9,09	9,21.



Wie die vorgehenden Verbindungen dargestellt und gereinigt, bildet er eine unter dem Druck von 130 mm bei 231 bis 232° siedende Flüssigkeit.

0,1376 g gaben 0,3284 CO<sub>2</sub> und 0,1198 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	64,96	65,09
H	9,55	9,66.

Die dargestellten Aether sind farblose, schwach riechende Oele, deren Siedepunkte eine gewisse Regelmäßigkeit erkennen lassen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Acetondicarbonsäureäther, Siedepunkt 195°			bei 130 mm.		
Monoäthyläther,	"	207°	"	130	"
Diäthyläther,	"	216°	"	130	"
Triäthyläther,	"	223 bis 224°	"	130	"
Tetraäthyläther,	"	231	"	232°	" 130 "

Vor dem Acetondicarbonsäureäther sind sie durch größere Beständigkeit beim Destilliren ausgezeichnet. Die Eisenchloridreaction geben nur die beiden ersten Substitutionsproducte. Kupferverbindungen liefern sie nicht.

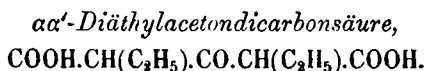
### B. Säuren.

Während die beschriebenen Aether durch kochende Alkalien oder Säuren wahrscheinlich ähnliche Spaltungen erleiden, wie sie bei der Acetondicarbonsäure nachgewiesen worden sind, gelingt es unter gewissen Bedingungen, die entsprechenden Säuren daraus zu gewinnen.

Die Verseifung vollzieht sich am glattesten, wenn man die Aether mit überschüssigem alkoholischen Kali bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstellt. Nach 1 bis 2 Tagen haben sich dicke Krusten der Kaliumsalze abgeschieden. Bei der Verarbeitung derselben auf die freien Säuren beobachtet man eine bemerkenswerthe Verschiedenheit. Während nämlich die symmetrisch constituirten Säuren, nämlich die diäthylirte und die tetraäthylirte Acetondicarbonsäure, mit Leichtigkeit in krystallisirtem Zustande dargestellt werden konnten, gelang es nicht, die unsymmetrischen Säuren mit einer und mit drei Aethylgruppen zu isoliren, indem man statt derselben syrupöse, mit Leichtigkeit in Kohlendioxyd und ketonartig riechende Producte zerfallende Syrupe erhielt. Man wird wohl nicht fehl gehen, die Ursache dieser Unbeständigkeit in



der unsymmetrischen Constitution dieser Verbindungen zu suchen.

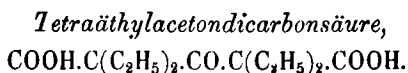


Die wässerige Lösung des auf die angegebene Art gewonnenen Kaliumsalzes wird zur Entfernung secundär entstandenen Ketons einigemal mit Aether extrahirt, dann angesäuert und mit Aether erschöpft. Die so gewonnene Lösung der Säure trocknet man mit Chlorcalcium, destillirt vorsichtig bis auf ein Drittel des Volums ab und überläßt den Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Dabei scheiden sich weisse Nadeln ab, die auf einer porösen Thonplatte getrocknet werden.

0,2413 g gaben 0,4708  $\text{CO}_2$  und 0,1537  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$	Gefunden
C	53,46	53,22
H	6,93	7,07.

Schmelzpunkt  $112^\circ$ . In Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. Die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen Kohlensäure und riecht ketonartig; dieselbe Zerlegung findet beim Erhitzen für sich statt.



Wie die vorgehende Verbindung aus dem viermal äthylirten Aether gewonnen, erhält man die Säure im Form aus Nadelchen bestehender Warzen, die aus Aether umkrystallisirt werden können.

0,2272 g gaben 0,5013  $\text{CO}_2$  und 0,1761  $\text{H}_2\text{O}$ .

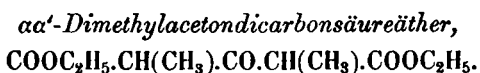
	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6$	Gefunden
C	60,46	60,18
H	8,53	8,61.

Schmelzpunkt 70°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und Benzol. Beim Erhitzen für sich und in Lösung verhält sie sich wie Acetondicarbonsäure.

### III. Kapitel.

#### Methylsubstitutionsproducte.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt nach dem allgemeinen Verfahren. Der *Methylacetondicarbonsäureäther* ist ein unter dem Druck von 120 bis 130 mm bei circa 195 bis 200°, unter gewöhnlichem Druck bei 255° siedendes Oel. Mit Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung violett, mit Kupferacetat entsteht keine feste Verbindung. — Eingehender wurde die folgende Verbindung studirt.



Farbloses Oel. Siedepunkt 199 bis 200° bei 130 mm, circa 255 bis 266° bei Luftdruck.

0,2895 g gaben 0,6038 CO<sub>2</sub> und 0,2080 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	57,39	56,87
H	7,83	7,99.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Mit Kupferacetat entsteht kein festes Kupfersalz.

Die bisherigen Versuche lassen zwei wichtige Fragen über die Constitution der alkylirten Acetondicarbonsäuren unberührt.

Vor allem fehlt die endgültige Entscheidung, ob der Eintritt der Alkyle mittelst Kohlenstoff- oder Sauerstoffbindung stattfindet. Zwar wird dem Ausfall derselben durch die Analogien mit dem Acetessigäther und ferner — vorausgesetzt, daß die Bindung aller Substituenten in der nämlichen Art erfolgt — durch die Unmöglichkeit, vier Substituenten

anders als durch Kohlenstoffbindung zu assimiliren, sehr zu Gunsten der letzteren Annahme präjudicirt. Trotzdem haben wir die Frage für den dimethylirten und den später beschriebenen dibenzylirten Acetondicarbonsäureäther experimentell in dem angeführten Sinne entschieden, indem wir dieselben in alkylsubstituirte Acetone verwandelten. Eine Untersuchung der übrigen Substitutionsproducte schien uns vorerst überflüssig, da wir glauben, die für die disubstituirten Verbindungen gezogenen Schlüsse auf jene übertragen zu dürfen.

Die zweite Frage dreht sich um die Ortsbestimmung der in den Acetondicarbonsäureäther eintretenden Substituenten. Die Natur der Monoderivate wird durch die Stellung derselben nicht beeinflusst, weil sie nur in *einer* Form existiren können; ebensowenig die Natur der Tri- und Tetraproducte, so lange die Substituenten identisch sind, weil die entsprechenden Verbindungen dann ebenfalls nur in je *einer* Form auftreten können, wie bei einer Betrachtung der Formeln sofort klar wird. Anders liegt es bei den zweifach substituirten Aethern; auch bei gleichen Substituenten müssen hier zwei verschiedene Producte entstehen, je nachdem zwei Alkyle in ein und dieselbe oder gleichzeitig in die beiden Methylengruppen eintreten.

Auch diese Frage ist durch das Studium des dimethylirten und dibenzylirten Acetondicarbonsäureäthers erledigt worden. Aus der Verwandlung derselben in Diäthylketon, resp. Hydrozimmtsäureketon muß geschlossen werden, daß zwei in den Acetondicarbonsäureäther eintretende Substituenten sich symmetrisch auf beide Methylengruppen vertheilen.

### *Diäthylketon.*

Die Spaltung des Dimethylacetondicarbonsäureäthers kann durch Säuren oder Alkalien bewirkt werden. Wir kochten den reinen Aether mit verdünnter Schwefelsäure, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde. Das theilweise als farb-

loses Oel abgeschiedene Keton wurde mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Uebergegangenen durch Kochsalz völlig abgeschieden, dann mit Pottasche getrocknet und rectificirt. Es siedete bei  $101^{\circ}$  und besafs die gewünschte Zusammensetzung :

0,2476 g gaben 0,6371  $\text{CO}_2$  und 0,2645  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	Gefunden
C	69,77	70,1
H	11,63	11,9.

Seine Identität mit Diäthylketon und seine Verschiedenheit von Methylpropylketon folgt zwar schon aus der Lage des Siedepunktes (das letztere siedet bei  $93$  bis  $95^{\circ}$ ), wurde aber zur Sicherheit durch seine Umwandlung in die Diäthoxalsäure von Frankland und Duppa controllirt. Die durch Addition von Cyanwasserstoff und Verseifung des gebildeten Nitrils gewonnene Säure besafs, conform mit den Angaben von Tiemann und Friedländer\*), den Schmelzpunkt  $80^{\circ}$ , auch zeigte ihr Zinksalz die von Geuther und Wackendorfer\*\*) für das diäthoxalsäure Zink beschriebenen, charakteristischen Eigenschaften.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche haben die Herren Dr. M. Philip und Dr. A. Nieme ausgeführt, welchen deshalb auch an dieser Stelle bestens gedankt werden soll.

#### IV. Kapitel.

#### Benzylsubstitutionsproducte.

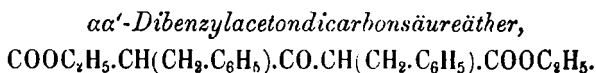
##### A. Aether.

Der Benzylrest kann in den Acetondicarbonsäureäther unter der Einwirkung von Benzylchlorid und Natriumalkoholat 1 bis 4 Mal eingeführt werden. Die substituirten Aether

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1974.

\*\*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1873, 453.

werden als dicke, gelbe Oele erhalten, deren Reindarstellung an der Unmöglichkeit, sie auch im Vacuum ohne beträchtliche Zersetzung zu destilliren, gescheitert ist. Eine Ausnahme bildete die krystallisirende, dibenzylirte Verbindung.



In üblicher Weise gewonnen, erstarrt er in Winterkälte zu einem dicken Brei feiner Nadelchen, welche an der Pumpe abgesaugt und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

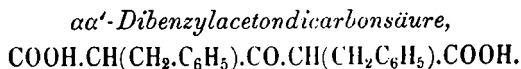
0,1575 g gaben 0,4182  $\text{CO}_2$  und 0,0967  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5$	Gefunden
C	72,25	72,39
H	6,81	6,82.

Schmelzpunkt  $92^\circ$ . Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction.

### B. Säuren.

Bei dem Versuche, aus den Aethern die vier möglichen Säuren darzustellen, wiederholte sich die bei den Aethylderivaten beobachtete Erscheinung, dafs nur die symmetrischen Säuren mit zwei und vier Substituenten rein gewonnen werden konnten. Die Darstellung geschah wie bei den äthylirten Säuren.



Die ätherische Lösung der Säure erstarrt nach 1 bis 2 tägigem Stehen zu einer Krystallmasse, welche durch Pressen auf einer Thonplatte und Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform oder Aether mit Ligroin gereinigt wird. Weisse, glänzende Nadeln, Schmelzpunkt  $115$  bis  $116^\circ$ .

0,1665 g gaben 0,4284 CO<sub>2</sub> und 0,0911 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	69,94	70,15
H	5,52	6,07.

Die Salze der Säure sind meist unlöslich.

Das *Silbersalz* bildet einen weissen Niederschlag.

0,2365 g des exsiccator-trocknen Salzes gaben 0,1251 AgCl.

	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> Ag <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
Ag	40,00	39,81.

*Tetrabenzylacetondicarbonensäure,*



Der rohe Tetrabenzyläther wird durch alkoholisches Kali in der Kälte in ein Kaliumsalz verwandelt, dessen Säure als dunkelgelbes Oel, welches nach 5 bis 6 tägigem Stehen erstarrt, gewonnen wird. Aus ihrer Lösung in verdünntem Alkohol scheidet sie sich bei langsamer Verdunstung in 2 bis 3 cm langen, stark lichtbrechenden Tafeln ab, die bei 95° schmelzen.

0,1727 g gaben 0,4924 CO<sub>2</sub> und 0,0961 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	78,26	77,75
H	5,93	6,18.

Von den meist schwer löslichen Salzen wurde das *Silbersalz* analysirt.

0,2154 des Salzes gaben 0,0853 AgCl.

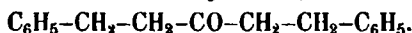
	Berechnet für C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Ag <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
Ag	30,00	29,80.

*C. Spaltung des dibenzylirten Aethers.*

Der Dibenzylacetondicarbonsäureäther liefert beim Kochen mit Säuren oder Alkalien ein Dibenzylaceton, dessen Symmetrie durch seine Identificirung mit Hydrozimmtsäureketon nachge-

wiesen werden konnte. Dadurch ist auch die symmetrische Constitution des Aethers bewiesen.

*s*-Dibenzylaceton,

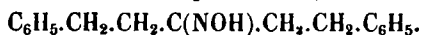


Der reine Aether wird mehrere Stunden mit verdünntem alkoholischen Kali gekocht und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Das Keton scheidet sich als braunes, süßlich riechendes Oel ab. Sein Siedepunkt liegt über der Thermometergrenze, unter einem Druck von 130 mm geht die Hauptmenge zwischen 280 und 285° über. Da es nicht gelang, durch fractionirte Destillation ein homogenes Material von der erwarteten Zusammensetzung zu isoliren, wurde das ganze Rohproduct mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas freier Salzsäure in wässerig-alkoholischer Lösung gekocht, wodurch ein schön krystallisirendes Oxim entstand. Als diese unten beschriebene Verbindung durch Kochen mit Salzsäure zerlegt wurde, schied sich das reine Keton in fast farblosen Oeltröpfchen ab. Die Menge genügte nicht zur genaueren Bestimmung des Siedepunktes, wohl aber zu einer Verbrennung.

0,1525 g des mit Wasser gewaschenen und mit Potasche getrockneten Oeles gaben 0,4746  $\text{CO}_2$  und 0,1063  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$	Gefunden
C	85,71	85,48
H	7,56	7,74.

*s*-Dibenzylacetoxim,



Molekulare Mengen Keton und salzsaures Hydroxylamin werden in der 10fachen Menge verdünnten Alkohols nebst einigen Tropfen Salzsäure einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen krystallisiren allmählich lange, büschelig gruppirte Nadeln aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in reinem Zustaud erhalten werden.

I. 0,1730 g gaben 0,5104  $\text{CO}_2$  und 0,1191  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1876 „ „ 9,3 chem N bei 718 mm und 13°.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,63	80,46	—
H	7,51	7,65	—
N	5,53	—	5,7.

Weisse, glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 92°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

*Dibenzylacetone aus Hydrozimmtsäure.*

Behufs Recognoscirung des aus Dibenzylacetondicarbonsäureäther entstehenden Ketons als symmetrisches Dibenzylacetone erübrigte es noch, diesen Körper zum Vergleich auf anderem Wege darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde er aus Hydrozimmtsäure gewonnen.

Scharf getrocknetes hydrozimmtsäures Calcium, in kleinen Retorten der trocknen Destillation unterworfen, lieferte ein ketonartig riechendes Oel, welches ohne Weiteres in verdünnter alkoholischer Lösung mit schwach saurem, salzsaurem Hydroxylamin gekocht und dadurch in das schön krystallisirende s-Dibenzylacetoxim verwandelt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Zusammensetzung durch die Analyse controllirt.

I. 0,0963 g gaben 0,2840  $\text{CO}_2$  und 0,0665  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2032 „ „ 10,2 chem N bei 13° und 718 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}$	Gefunden	
		I.	II.
C	80,63	80,42	—
H	7,51	7,97	—
N	5,53	—	5,8.

Weisse, glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 92°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Das aus Dibenzylacetondicarbonsäureäther dargestellte Acetoxim ist demnach identisch mit dem symmetrischen Di-



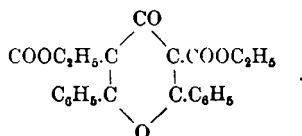
benzylacetoxim aus Hydrozimmtsäure, wodurch die symmetrische Constitution des genannten Aethers bewiesen ist.

## V. Kapitel.

### Einführung von Säureradicalen.

Aus Kupferacetessigäther und Kohlenoxychlorid haben Conrad und Guthzeit \*) statt des erwarteten Diacetylacetondicarbonsäureäthers eine um die Elemente eines Moleküles Wasser ärmere Verbindung erhalten, welche sie als „Dimethylpyrondicarbonsäureäther“ charakterisirt haben. Es war daher vorauszusehen, daß man durch directe Einführung zweier Säureradicalen in den Acetondicarbonsäureäther ebenfalls zu derartigen Pyronderivaten gelangen werde. Der im Folgenden beschriebene Versuch, für dessen Ausführung wir Herrn Dr. Jonas zu Dank verpflichtet sind, hat diese Annahme bestätigt.

#### *Diphenylpyrondicarbonsäureäther,*



Dieser Aether entsteht bei der Einführung zweier Benzoylreste in den Acetondicarbonsäureäther. Man löst 1 Atom drahtförmiges Natrium in einer Mischung von Aether und Acetondicarbonsäureäther auf, kocht mit 1 Molekül Benzoylchlorid bis zur neutralen Reaction und wiederholt diese Operation mit einem zweiten Atom Natrium und einem weiteren Molekül Säurechlorid. Wenn die Umsetzung vollendet ist, filtrirt man vom Kochsalz ab, wäscht mit Soda, destillirt den Aether ab und krystallisirt den Rückstand aus Chloroform und

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 22; **20**, 151.

Ligroin und dann aus verdünntem Alkohol um. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 140,5° schmelzen.

0,1781 g gaben 0,4590 CO<sub>2</sub> und 0,0839 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C	70,4	70,3
H	5,1	5,2.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Gegen Alkalien verhält sich der Körper ebenso wie die von Conrad und Guthzeit beschriebene Dimethylverbindung; versetzt man die alkoholische Lösung mit Natronlauge, so entsteht eine gelbe Färbung, welche beim Kochen allmählich verblasst. Bei der Verseifung erhält man nicht die entsprechende Säure, sondern Benzoësäure, während der Geruch nach Acetophenon auftritt.

## Untersuchungen über die Spaltungsproducte von $\alpha$ -Oxysäuren.

### Dritte Abhandlung.

#### Die Citracumalsäure, ein Condensationsproduct der Acetondicarbonsäure;

von A. Nieme und H. v. Pechmann.

In Anbetracht der Bedeutung, welche der Citronensäure zweifellos im Stoffwechsel der Pflanze zukommt, verdienen auch die Wandlungen der ihr nahestehenden, reactionsfähigeren Acetondicarbonsäure eine besondere Beachtung. Im Vordergrund des Interesses stehen die mit Hülfe derselben ausführbaren *Synthesen*, — ich erinnere an die Synthese der Orcin-tricarbonsäure\*) und der Oxycumarine\*\*) — welchen eine

\*) H. Cornelius und H. v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1446.

\*\*) Vgl. die erste Abhandlung.