

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

246. Band.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. A. Hantzsch
in Zürich.

Die Condensation des Glyoxals mit Malon- und Acetessigester;

von *Max Polonowsky*.

(Eingelaufen den 28. März 1888.)

Bekanntlich condensiren sich Verbindungen mit einer zwischen zwei Carbonylen befindlichen Methylengruppe, wie Acetessigester und Malonsäureester, sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen durch die Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln. Durch die vielen von Claisen*) ausgeführten Condensationen ist dargethan worden, dafs dabei in beiden Fällen nur das Methylen reagirt, indem die zwei Wasserstoffatome desselben mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds resp. Ketons sich vereinigen und unter Wasseraustritt eine Verkettung unter Doppelbindung der beiden Kohlenstoffreste erfolgt.

Während man bis jetzt derartige Condensationen ausschliesslich mit Mono-aldehyden und -ketonen ausgeführt hatte, schien es mir nicht ohne Interesse, die Dialdehyde in dieser Hinsicht zu untersuchen. Bei der Anwesenheit zweier reactionsfähiger Sauerstoffatome konnte sich die Condensation auf beide erstrecken und eventuell, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, eine Ringschließung, besonders bei Anwendung von Acetessigester, zur Folge haben.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 345 bis 353; Ann. Chem. **218**, 129 bis 185.

Von den Dialdehyden bot sich als einfach und leicht zugänglich das Glyoxal dar, welches ja schon zahlreiche Condensationsproducte geliefert hat. Bei der Empfindlichkeit dieser Substanz bereitete anfangs die Wahl des Condensationsmittels einige Schwierigkeiten. Bekanntlich operirte Claisen bei seinen Condensationen zuerst ausschließlich mit Chlorwasserstoffgas, welches, abgesehen von unbedeutenden Nebenreactionen, mit gutem Erfolg ziemlich allgemein anwendbar ist. J. G. Schmidt*) zeigte sodann, dafs bei Condensationen von Ketonen mit Aldehyden verdünnte Natronlauge die besten Dienste leistet. In diesem Falle versprach weder das eine noch das andere Condensationsmittel Erfolg, da das Glyoxal einerseits durch Chlorwasserstoffgas sehr leicht polymerisirt, anderseits durch Natronlauge schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt wird. Noch viel weniger geeignet war hier die sonst in vielen Fällen glatt und rasch condensirend wirkende Schwefelsäure, da dieselbe das Glyoxal momentan in ein zähes Polymeres umwandelt. Ich habe zum Chlorzink greifen müssen, welches zwar langsamer wirkt, gerade deshalb aber für die Condensation mit Glyoxal das passendste Medium ist. Das Chlorzink wurde anfangs in fester Form angewandt, brauchte alsdann aber, wohl wegen der geringen Berührung mit der Flüssigkeit, immer längerer Zeit zur Vollendung der Condensation. Bald wurde indefs beobachtet, dafs die Reaction viel schneller und im Uebrigen ganz analog von Statten geht, wenn man das Chlorzink in concentrirter wässriger Lösung wirken läfst.

I. Die Condensation von Glyoxal mit Malonsäureester
erfolgte unter diesen Umständen zwar ziemlich glatt, das entstandene Product lieferte indefs wenig erquickliche Zer-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2342; **14**, 575 u. 1461.

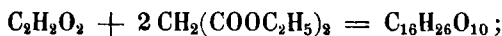
setzungsproducte und wurde daher nur oberflächlich untersucht.

10 g (1 Mol.) wasserhelles Glyoxal, welches frei von Glyoxyl- und Glycolsäure, dagegen nicht absolut trocken sein muß, wurden in 55 g (2 Mol.) Malonsäureester gelöst und dem Gemisch etwa die doppelte Menge einer wässerigen concentrirten Chlorzinklösung allmählich zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit unter Erwärmung dunkelroth färbte. Das in einem Kölbchen befindliche Reaktionsgemenge blieb, lose zugestopft, 4 bis 5 Tage stehen und nahm dabei von Tag zu Tag eine zähere Consistenz an. Dann wurde Wasser zugegeben, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung von etwas gelöstem Chlorzink durch Ausschütteln mit verdünnter Säure befreit und im Vacuum eingedunstet. Der Rückstand, ein äußerst dickes, aber nicht krystallisirendes Oel, enthielt noch viel unangegriffenen Malonsäureester, welcher zwar nicht durch fractionirte Destillation (auch nicht im Vacuum) ohne Zersetzung des eigentlichen Condensationsproductes, wohl aber durch überhitzten Wasserdampf entfernt werden konnte. Sobald im Destillat kein Malonsäureester mehr wahrzunehmen war, wurde der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum eingedunstet, wobei ein dicker Syrup von gelblicher Farbe hinterblieb, welcher nach eingetretener Gewichtsconstanz ohne weitere Reinigung analysirt wurde.

0,1707 g Substanz gaben 0,8186 CO₂ und 0,1071 H₂O.

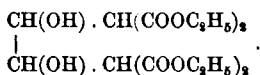
	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₂₆ O ₁₀	
C	50,79	50,90
H	6,88	6,97.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist der entstandene Körper als Anlagerungsproduct eines Moleculs des Glyoxals mit zwei Moleculen Malonsäureester nach der Art der Aldolcondensation ohne Wasseraustritt gebildet :



derselbe ist hiernach jedenfalls ein

Dioxybutantetracarbonsäureäther,

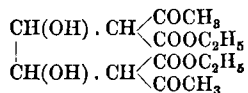


Der in Wasser nicht lösliche Ester wird leicht von Alkalien aufgenommen, liefert aber beim Verseifen mit alkoholischem Kali oder auch mit Barytwasser unter theilweiser Zersetzung resp. Kohlensäureabspaltung nur flüssige Spaltungsproducte, welche ebensowenig wie ihre Salze gereinigt werden konnten. Es wurde deshalb die weitere Untersuchung derselben aufgegeben.

II. Die Condensation von Glyoxal mit Acetessigester

führt im Gegensatz zu derjenigen mit Malonsäureester zum Theil zu festen und leichter zu reinigenden Producten und ist daher ausführlich studirt worden, um so mehr, als sich der Verlauf dieser Reaction viel complicirter gestaltet.

Von vornherein waren hier viele Möglichkeiten der Condensation zu erwarten. Eine Einwirkung von zwei Moleculen Acetessigester auf ein Molecul Glyoxal würde zuerst eine dem oben beschriebenen Dioxybutantetracarbonsäureäther analoge Verbindung :



geben und eine Condensation zwischen gleichen Moleculen zu einer Ketoaldehydsäure führen; beide Producte könnten wieder den mannigfaltigsten Veränderungen anheimfallen und vor allem vielleicht zu Furfuranderivaten führen, in ähnlicher Weise wie aus Acetessigester mit Phenolen Cumarine *)

*) v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2120; **17**, Ref. 138.

oder aus Chloracetessigäther und Natriumphenolaten Cumaron-derivate *) entstehen.

Vorversuche zeigten zunächst einmal, daß gleichviel ob man ein oder zwei Molecule Acetessigester auf ein Molecul Glyoxal anwendet, in beiden Fällen die gleichen Producte, nur in wechselnden Verhältnissen entstehen; sodann, daß ein Ueberschuß an Acetessigester die Ausbeute vergrößert. Schliesslich wurde bei folgenden Verhältnissen stehen geblieben.

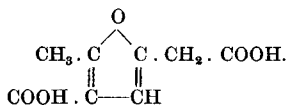
10 g Glyoxal werden in 44 g Acetessigester aufgelöst und allmählich mit 100 g einer ganz concentrirten Chlorzinklösung versetzt. Schon bei den ersten Tropfen klärt sich die anfangs trübe Flüssigkeit, nimmt eine dunkelrothe Farbe an und erwärmt sich immerhin so erheblich, daß bisweilen gekühlt werden muß. Nach dem Zufügen der ganzen Chlorzinklösung schüttelt man bis zum Verschwinden der beiden anfänglich vorhandenen Schichten, wobei eine Entwicklung von Kohlendioxyd zu bemerken ist. Nach einigen Tagen ist die Condensation bei gewöhnlicher Temperatur vollendet, was sehr scharf daran erkannt werden kann, daß eine herausgenommene Probe mit Wasser und etwas Salzsäure versetzt nicht bewegliche, auf Wasser schwimmende, sondern dicke, rasch untersinkende Tröpfchen ausscheidet. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird in Wasser gegossen, verdünnte Salzsäure zugegeben, um alles Chlorzink in Lösung zu bringen und durcheinander geschüttelt, worauf sich das entstandene Condensationsproduct in Form eines dicken Oels am Boden ansammelt. Mit Aether extrahirt und behufs Entfernung der letzten Spuren von Chlorzink mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen, stellt der nach Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand einen braunen, noch stark nach Acetessigester riechenden Syrup dar. Auch nach

*) Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1290, 2927 u. s. w.

dem Abblasen des letzteren mit Wasserdampf gelangt man zu keiner einheitlichen Substanz; ein Theil (A) löst sich nämlich in Natronlauge, ein anderer Theil (B) bleibt unangegriffen. Indessen gelingt gerade auf diese Weise die Trennung der Producte. Es führen nämlich

die in Alkali löslichen Producte (A),
welche zuerst behandelt werden sollen, zu einer Säure $C_8H_8O_5$,
welche nach den später folgenden Entwicklungen höchst
wahrscheinlich aufzufassen ist als

Methylfurfurancarbonsäure
oder kürzer *Sylvancarbonsäure* *) :

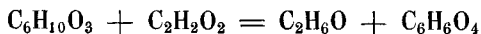


Wird die ätherische Lösung des Condensationsproducts mit concentrirter Natronlauge so lange ausgeschüttelt, als sich die letztere noch dunkelroth färbt und hierauf sofort angesäuert, so scheidet sich kein festes, sondern nur ein durch überschüssig angewandten Acetessigester stark verunreinigtes öliges Product ab, welches sich durch alkoholisches Kali nur schlecht verseifen läßt. Anders jedoch, wenn man die ursprüngliche wässrige Natronlösung 1 bis 2 Tage stehen läßt. Anfangs theilt sich dieselbe in eine untere wässrige und in eine obere ölige Schicht. Dieselben vermischen sich in der Regel nach Verlauf eines Tages wieder; gegentheiligen Falls erwärmt man so lange auf dem Wasserbade, bis beim Er-

*) Bekanntlich wird eine aus Fichtenholztheer isolirte und als Sylvan bezeichnete Substanz von der Formel C_5H_6O als Methylfurfuran $C_4H_3(CH_3)O$ betrachtet; faßt man die beiden möglichen Methylfurfurane unter dieser gemeinsamen Bezeichnung als α - und β -Derivat zusammen, so ist obige kürzere Bezeichnung der Säure auch ohne Kenntniß der Stellung der Methylgruppe in dem natürlichen Sylvan berechtigt.

kalten keine Schichtenbildung mehr auftritt und läßt hierauf die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur noch mehrere Stunden stehen. Ist die Flüssigkeit ganz klar geworden und läßt sie keine Oeltröpfchen mehr auf ihrer Oberfläche wahrnehmen, so wird vorsichtig angesäuert, wobei sie, vorher dunkelroth, sich entfärbt und nach wenigen Minuten oder schneller beim Reiben mit einem Glasstab eine Säure in Form von gelblichen Krystallen abscheidet. Aus dem Filtrat werden durch Extrahiren mit Aether nur noch geringe und durch Harz stark verunreinigte Mengen desselben Productes gewonnen. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure in Form schneeweißer Nadeln oder kleiner Säulen. Während sie, direct gefällt, aus Wasser in nur schlecht ausgebildeten unreinen Krystallen erhalten wird, erscheint sie, wenn vorher einmal aus Alkohol umkrystallisirt, aus heißem Wasser in besonders schönen, seideweichen, silberglänzenden Nadelbüscheln.

Bei der Analyse der bis zum constanten Schmelzpunkt gereinigten Substanz wurden anfangs Zahlen gefunden, welche auf eine Säure der Formel $C_6H_6O_4$ stimmten [berechnet C = 50,71, H = 4,22; gefunden C = 50,56 und 50,66, H = 4,75 und 4,36], welche auch aus 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Glyoxal im Sinne der Gleichung :



erwartet werden konnte.

Die später folgende Untersuchung der Salze und Ester, besonders aber der durch Kohlensäureabspaltung gewonnenen Monocarbonsäure, weist jedoch so entschieden auf die $1\frac{1}{2}$ pC. Kohlenstoff mehr erfordernde Formel $C_8H_8O_5$ hin, daß der Mindergehalt an Kohlenstoff der beiden Analysen, bei der Reinheit der Substanz, lediglich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß bei ungefähr 250° plötzlich Kohlensäure abgespalten

wird und daher ein Theil derselben leicht unabsorbirt durch den Kaliapparat durchschlüpfen kann.

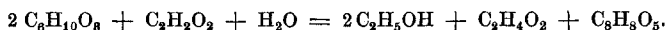
In der That wurden bei anfänglich sehr langsam ausgeführten Verbrennungen Zahlen erhalten, welche mit der Formel $C_8H_8O_5$ gut übereinstimmten.

I. 0,1647 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3122 CO_2 und 0,0677 H_2O .

II. 0,2210 g Substanz gaben 0,4218 CO_2 und 0,0915 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_8O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,17	51,69	52,05
H	4,36	4,75	4,60.

Danach kann die Säure sich nur aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Glyoxal, unter Abspaltung zweier Molecule Alkohol und eines Molecules Essigsäure, im Sinne folgender empirischen Gleichung bilden *) :

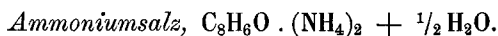


Diese Säure schmilzt in reinem Zustande constant bei 207°, ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und nur wenig in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. löslich, schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen auch nach mehrstündigem Kochen durch Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte unverändert aufgenommen, in der Wärme dagegen, ebenso wie durch concentrirte Salzsäure bei 120°, vollständig verharzt. Wird die Säure in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so erfolgt Lösung unter schwacher Erwärmung und es entweicht beim Verdunsten neben Salpetersäure auch viel Essigsäure. Der Rückstand enthält nur noch reine Oxalsäure, welche leicht

*) Auf den wirklichen Verlauf dieser Reaction wird am Schlufs der Arbeit eingegangen werden.

nachzuweisen ist. Die wässrige Lösung der Säure färbt Eisenchlorid im Unterschiede zu vielen, von Acetessigester derivirenden Säuren nicht und giebt überhaupt keine charakteristischen Farbenreactionen.

Salze. — Die wässrige Lösung der Säure giebt an sich mit Metallsalzen keine Fällungen, dagegen in neutraler Lösung mit Blei-, Quecksilber-, Silber- und Zinnsalzen weisse krystallinische Niederschläge, mit Eisenchlorid einen gelblichen; Kupfersalze werden schwach bläulich, die übrigen Salze gar nicht gefällt. Alle Salze entsprechen der Formel $C_8H_6M_2O_5$ und bestätigen also zugleich die empirische Formel der Säure und ihre zweibasische Natur. Näher untersucht wurden die Salze mit Ammonium, Baryum, Silber.



Ist auf gewöhnlichem Wege, d. h. durch Lösen der Säure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung, nicht rein zu erhalten, weil es hierbei einen Theil des Ammoniaks verliert. Wird aber die Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, so setzt sich das in Alkohol schwer lösliche Salz als ein aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab. Abfiltrirt und rasch über Schwefelsäure getrocknet entsprach er der Formel $C_8H_6O_5(NH_4)_2 + \frac{1}{2} H_2O$, hatte aber auch so, wie aus der Analyse hervorgeht, bereits ein wenig Ammoniak verloren.

I. 0,1922 g Substanz gaben 0,3026 CO_2 und 0,1168 H_2O .

II. 0,1818 g. " " 20,2 cchem Stickstoff bei 20,5° und 716 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_5N_2 + \frac{1}{2} H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	42,29	42,94	—
H	6,61	6,75	—
N	12,34	—	12,00.

Baryumsalz, C₈H₆O₅Ba + 2H₂O.

Kann, wie schon erwähnt, nicht durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum, wohl aber beim Versetzen der Säure mit Barytwasser erhalten werden. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure scheidet sich beim Einengen des Filtrats auf dem Wasserbad zuerst noch etwas Baryumcarbonat und sodann beim vorsichtigen Verdunsten das Baryumsalz in durchsichtigen, zu Gruppen angeordneten Nadeln aus. Exsiccator trocken enthält es noch 2 Mol. Wasser, von denen es 1 Mol. bei 120°, noch ein halbes bei 150° abgibt, dagegen das letzte halbe Molecul noch bei 190° zurückhält.

I. 0,1500 g exsiccator trockenes Salz verloren bei 150° 0,0112 H₂O.

II. 0,1397 g " " " " 190° 0,0110 "

III. 0,1500 g " " gaben 0,0836 BaCO₃, entspr. 0,05814 Ba.

IV. 0,1397 g exsiccator trockenes Salz " 0,0775 " "

	Berechnet für C ₈ H ₆ O ₅ Ba + 2H ₂ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
1½ Mol. H ₂ O	7,80	7,47	7,87	—	—
Ba	38,59	—	—	38,76	38,58.

Silbersalz, C₈H₆O₅Ag₂ + 1H₂O.

Wird durch Versetzen der mit Ammoniak genau neutral gemachten Lösung der Säure mit Silbernitrat als weißer voluminöser Niederschlag gefällt, der aus viel heissem Wasser leicht krystallinisch erhalten werden kann. Das Silbersalz bindet 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 110 bis 115° noch nicht vollständig abgibt; es wurde daher lufttrocken analysirt :

I. 0,1984 g Substanz lieferten 0,1675 CO₂, 0,0387 H₂O und 0,1020 Ag.

II. 0,1675 g Substanz lieferten 0,1414 CO₂, 0,0328 H₂O und 0,0889 Ag.

	Berechnet für $C_8H_6O_5Ag_2 + 1 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	23,08	23,02	22,35
H	1,92	2,17	2,43
Ag	51,92	51,41	51,54.

Das ursprünglich schneeweiße Salz färbt sich an der Luft zuerst braun und beim längeren Stehen ganz schwarz.

Durch diese Analysen der Salze ist die zweibasische Natur der Säure erwiesen; und damit, daß saure Salze kaum zu erhalten sind, wird eine Ungleichwerthigkeit ihrer beiden Hydroxyle in dem Sinne, daß das eine vielleicht alkoholische bezw. phenolartige Eigenschaften besitze, ausgeschlossen. In Uebereinstimmung damit steht endlich auch die Natur der

Ester der Säure $C_8H_6O_5$.

Wie die Säure an sich nicht in dem directen Condensationsproduct aufzufinden ist, so sind auch ihre Ester in demselben nicht enthalten; sie müssen also aus obiger Säure direct dargestellt werden. Dieselbe ätherificirt sich nicht nur durch Einwirkung ihrer Salze auf Alkylhaloide, sondern, was wichtiger ist, auch durch Chlorwasserstoffgas in alkoholischer Lösung, und geht hierbei stets in zwei Ester, einen neutralen und einen sauren über. Damit ist ihre Natur als echte Dicarbonsäure ebenfalls bestätigt.

Nach Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Lösung der Säure, mehrstündigem Stehen und Eindunsten der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen, schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Oel aus, das mit vielem Aether aufgenommen (und so lange mit Wasser gewaschen wurde, bis keine Salzsäure mehr nachzuweisen war; hierdurch wurden zugleich die geringen Mengen nicht angegriffener Säure entfernt. Die ätherische Lösung enthielt zwei Producte, deren eines in Natriumcarbonat löslich, das andere darin unlöslich war, und wurde daher mit wenig Sodalösung so lange

geschüttelt, bis sich letztere nicht mehr gelb färbte. Die zurückgebliebene Partie erwies sich nach dem Abdunsten des Aethers und Trocknen als der

neutrale Methylester, $C_6H_6O(COOCH_3)_2$.

Das gelblich gefärbte, aromatisch riechende Oel ergab, ohne Weiteres nach eingetretener Gewichtsconstanz der Analyse unterworfen, die für obige Formel stimmenden Werthe.

0,2654 g Substanz gaben 0,5500 CO_2 und 0,1290 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56,60	56,52
H	5,66	5,40.

Die nicht erstarrende Flüssigkeit zeigt das übliche Verhalten der neutralen Ester gegen Lösungsmittel, reagirt nicht auf Lackmus und wird auch von concentrirten wässerigen Alkalien nicht aufgenommen, dagegen von alkoholischem Kali sofort umgewandelt in einen Krystallbrei, bestehend aus dem Kalisalze des nun zu beschreibenden sauren Esters.

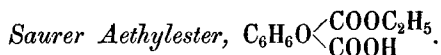
Saurer Methylester, $C_6H_6O \begin{matrix} \diagup COOCH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$.

Derselbe bildet den bereits oben erwähnten, in Alkalicarbonat löslichen Theil des Aetherificationsproductes und wird aus der abgezogenen Sodalösung beim Ansäuern als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt stellt er äußerst zarte, glänzend weißse Nadeln dar, welche bei 98° schmelzen.

Die Analyse der exsiccatorgetrockneten Substanz stimmte genügend scharf auf den Monomethylester der Säure.

0,2144 g Substanz lieferten 0,4216 CO_2 und 0,1048 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{10}O_5$	Gefunden
C	54,54	53,63
H	5,05	5,43.



Wurde in ganz derselben Weise durch Aetherificiren der Säure in äthylalkoholischer Lösung gewonnen, vom neutralen Diäthylester getrennt und durch Krystallisation gereinigt. Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 76°.

0,1988 g Substanz lieferten 0,4062 CO₂ und 0,1060 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₅	Gefunden
C	56,60	55,72
H	5,66	5,92.

Dafs beide Estersäuren bei der Verbrennung keine genau stimmenden Zahlen lieferten, ist jedenfalls dem Umstand zuzuschreiben, dafs sie, trotz des Umkrystallisirens, noch kleine Mengen der nicht ätherificirten Säure enthielten.

Salze der Estersäuren. — Diese monoalkylirten Ester verhalten sich, wie schon aus ihrer Darstellungsweise hervorgeht, ganz entschieden als einbasische Säuren, indem sie sich äufserst leicht schon in Alkalicarbonaten auflösen und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden werden; erst durch caustische Alkalien werden sie leicht zu der ursprünglichen Säure vom Schmelzpunkt 207° zurückverwandelt. In ihren neutralen Lösungen erzeugen Silbernitrat, Bleiacetat, Mercuro- und Mercurisalze weisse, Eisensalze gelbe und Kupfersulfat himmelblaue Fällungen. In Wasser ganz unlöslich, schmelzen dieselben beim Kochen der Flüssigkeit zu einem auf der Oberfläche aufschwimmenden Oele, erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch und sind in Alkohol und Aether so leicht löslich, dafs sie beim Verdunsten meist ölig zurückbleiben und erst beim Reiben mit einem Glasstabe plötzlich erstarren. Am besten können sie aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden.

Zur Bestätigung des oben skizzirten Verhaltens diene die Untersuchung vom

Silbersalz des Monomethylesters, C₈H₈O . COOCH₃ . COOAg.

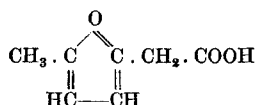
— Anfangs durch Versetzen der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Estersäure mit Silbernitrat erhalten, erwies sich dasselbe, zufolge der Analyse, alsdann nicht rein, wahrscheinlich, weil beim Neutralisiren mit Ammoniak eine partielle Verseifung des Esters nicht zu vermeiden ist. Es wurde daher zuerst durch Verreiben mit Baryumcarbonat das beim Eindampfen in Form radial angeordneter zerfließlicher Nadeln sich ausscheidende Baryumsalz dargestellt und aus diesem durch Umsetzen mit Silbernitrat das reine Silbersalz als schneeweiße, gegen Luft und Licht ziemlich beständige Fällung erhalten.

0,2260 g Substanz gaben 0,2908 CO₂, 0,0644 H₂O und 0,0812 Ag.

	Berechnet für C ₉ H ₈ O ₅ Ag	Gefunden
C	35,44	35,09
H	2,95	3,16
Ag	35,44	35,93.

Wie durch die Existenz zweier Reihen von Estern und insbesondere durch das Verhalten der Monoalkylester als beständiger Estersäuren die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen in der Säure C₈H₈O₅ bewiesen ist, so steht in Uebereinstimmung damit auch die Spaltbarkeit derselben in Kohlendioxyd und eine Monocarbonsäure.

Sylvanessigsäure,



Die Dicarbonsäure ist relativ ziemlich beständig. Wird sie im Thermostaten erhitzt, so verflüchtigt sie sich unzersetzt; selbst beim raschen Destilliren geht sie größtentheils unverändert über. Um die Monocarbonsäure zu erhalten, muß die in einem Kölbchen befindliche Dicarbonsäure erst vorsichtig

zum Schmelzen gebracht und dann so lange gelinde erhitzt werden, bis die anfangs stürmisch eintretende Kohlensäure-entwicklung ganz aufhört; erst hierauf treibt man das entstandene braune Oel durch stärkeres Erhitzen über. Dasselbe erstarrt fast augenblicklich und stellt die beinahe reine Monocarbonsäure dar. Durch Krystallisiren aus Alkohol oder Sublimation gereinigt, schmilzt sie constant zwischen 137 und 138°.

0,1848 g schwefelsäuretrockner Substanz gaben 0,4084 CO₂ und 0,0977 H₂O.

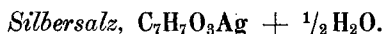
	Berechnet für C ₇ H ₅ O ₃	Gefunden
C	60,00	60,27
H	5,71	5,88.

In kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird die Sylvanessigsäure bei Siedehitze aufgenommen und beim Erkalten der wässrigen Lösung in Form von verworrenen Prismen ausgeschieden. Sehr leicht löst sie sich in Alkohol, schwieriger in Aether; mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig und sublimirt über 100° in Gestalt von schneeweissen, sternförmig angeordneten dicken Nadeln, was, wie schon erwähnt, zur Reinigung derselben dienen kann. Obwohl vollständig geschmacklos, besitzt sie doch eine schwach saure Reaction und einen eigenthümlichen Geruch.

Gleich der ursprünglichen Dicarbonsäure giebt die Monocarbonsäure mit Eisenchlorid keine Färbung, wird von concentrirter Salpetersäure ebenfalls zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt, löst sich ohne Zersetzung in kalter concentrirter Schwefelsäure und wird auch durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Alkalien nicht verändert. Obschon leicht auch in Alkalicarbonaten und Ammoniak löslich, vermag sie doch kein festes Ammonsalz zu bilden, sofern sie beim Verdunsten der ammoniakalischen Solution unverändert zurückgewonnen wird. Im Gegensatz zur Dicarbonsäure läfst sie sich nicht

durch Chlorwasserstoffgas, sondern nur durch das Silbersalz und Alkyljodide in einen beiläufig flüssigen Ester überführen.

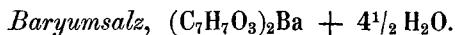
Salze der Säure entstehen gleich denen der Dicarbonsäure als Fällungen nur in neutraler Lösung und sind denen der letztgenannten auch im übrigen, bis auf das nicht gut zu erhaltende Ammonsalz, sehr ähnlich. Näher untersucht wurden Silber- und Baryumsalz.



Dasselbe wird auf die übliche Weise durch Doppelzersetzung zuerst als weißer voluminöser Niederschlag gewonnen, scheidet sich aus viel siedendem Wasser in luft- und lichtbeständigen Mikrokryställchen aus, welche lufttrocken ein halbes Molecul Wasser enthalten. Von einer directen Wasserbestimmung mußte abgesehen werden, weil sich beim Erwärmen des Salzes bereits bei 100° Säure zu verflüchtigen beginnt.

0,1996 g Substanz gaben 0,2401 CO₂, 0,0557 H₂O und 0,0852 Ag.

	Berechnet für $C_7H_7AgO_3 + \frac{1}{2} H_2O$	Gefunden
C	32,81	32,81
H	3,12	3,10
Ag	42,19	42,69.



In der bei der Dicarbonsäure beschriebenen Weise dargestellt, krystallisirt dasselbe aus der eingeengten Lösung theilweise in weißen kugeligen Drusen, theilweise in durchsichtigen Tafeln von rhombischem Querschnitt. Das über Schwefelsäure verwitternde Salz wurde lufttrocken einer vollständigen Analyse unterworfen.

0,1411 g Substanz lieferten 0,1615 CO₂ entsprechend 0,04405 C, 0,0573 H₂O und 0,0571 BaCO₃ entsprechend 0,0397 Ba und 0,0034 C.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_6Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C	33,87	33,63
H	4,63	4,51
Ba	27,62	28,14.

Die in Alkali unlöslichen Producte (B).

Die bisher mit ihren Derivaten besprochene Säure $C_8H_8O_5$ ist, wie am Anfang der Abhandlung (S. 6) bemerkt, aus dem in Alkali löslichen Theile (A) des ursprünglichen Condensationsproductes durch Verseifung hervorgegangen.

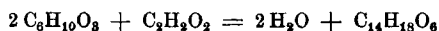
Das bei der Behandlung des primär erhaltenen Oeles mit Natronlauge zurückbleibende Oel scheidet sich nach sehr langem Stehen, und zwar vollständiger an feuchter Luft als über Schwefelsäure, in einen in sehr geringen Mengen auftretenden krystallinischen, in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Körper (a) und ein weitaus überwiegendes, dickes, nicht erstarrendes Oel (b).

Die *krystallisirte Substanz* (a), glänzende, wohlausgebildete harte Tafeln bildend, wird durch Auswaschen mit Aether sofort völlig rein erhalten, schmilzt scharf bei 139° , reagirt neutral und löst sich nicht nur in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln äußerst schwer, sondern wird auch weder von Säuren oder von Alkalien, noch von sonstigen Reagentien, wie Acetylchlorid oder Phenylhydrazin angegriffen. Beim Uebergießen mit alkoholischem Kali scheint, wie aus der momentanen Erstarrung der ganzen Masse zu schliessen ist, Verseifung stattzufinden; löst man sofort in Wasser und fällt mit Säure, so entsteht neben einem öligen Körper ein gegen 75° schmelzendes, aber sehr leicht verharzendes festes Product von saurer Natur, wogegen bei längerer Einwirkung des Alkalis überhaupt nur Harze erhalten werden. Aus der Analyse des Körpers ergiebt sich die empirische Formel $C_{14}H_{18}O_6$.

0,1772 g exsiccatorrockene Substanz gaben 0,3870 CO₂ und 0,1044 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₈	Gefunden
C	59,57	59,56
H	6,38	6,55,

wonach derselbe aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Glyoxal unter Austritt von 2 Mol. Wasser nach der Gleichung :

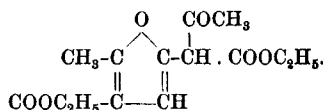


entstanden ist.

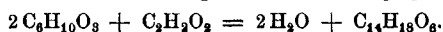
Da indefs alle Versuche, gut definirbare Umsetzungsproducte zu erhalten, bisher vergeblich waren und die weitere Untersuchung überhaupt durch das ganz untergeordnete Auftreten des Körpers sehr erschwert wird, so hat selbst die empirische Formel und die obige Bildungsgleichung nur einen sehr problematischen Werth.

Das *ölige Product* (b), welches durch seine Leichtlöslichkeit in Aether von dem soeben besprochenen bequem getrennt werden konnte, war nicht zum Erstarren zu bringen und wurde deshalb direct destillirt. Die Hauptmasse ging unter ganz geringer Zersetzung und Hinterlassung eines schwarzen Harzes zwischen 290 und 300° als eine hellgelbe Flüssigkeit von ätherartigem Geruch über. Dieser Körper ist zufolge der Analyse mit dem krystallisirten Producte (a) isomer und, nach seinem unten zu beschreibenden Verhalten, ein von der Säure C₆H₆O(COOH)₂ derivirender Ketonsäureäther :

Sylvanarbonacetessigester,



Derselbe ist jedenfalls das ursprüngliche Product der Condensation und wird aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Glyoxal einfach im Sinne folgender Gleichung gebildet :



0,1410 g Substanz gaben 0,3100 CO₂ und 0,0853 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₆	Gefunden
C	59,57	59,95
H	6,38	6,72.

Der Ester reagirt neutral, mischt sich mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform u. s. w. in jedem Verhältnisse, ist nicht nur in Wasser, sondern sogar in concentrirten wässrigen Alkalien ganz unlöslich, wird von starker Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, hingegen beim Erhitzen damit sofort verharzt. Analog vielen andern Ketonsäureestern, z. B. dem Benzylessigester *), läßt sich auch dieser Ester nicht glatt in die entsprechende acetylierte Säure verseifen. Erst beim anhaltenden Kochen wirkt alkoholisches Kali ein und liefert alsdann neben vielen Schmieren geringe Mengen der durch Abspaltung von Acetyl hervorgegangenen Sylvancarbonessigsäure vom F. P. 207°, wodurch immerhin seine Auffassung als ein Acetylderivat derselben bestätigt wird.

Zur Andeutung des quantitativen Verlaufs der Condensation mag hier noch die Ausbeute an sämtlichen Producten angeführt werden. Dieselbe gestaltet sich, entsprechend den überall angeführten Bildungsgleichungen, am besten bei Anwendung von zwei Moleculargewichten Acetessigester auf ein Moleculargewicht Glyoxal. 10 g Glyoxal liefern alsdann ca. 8 g reiner, aus Partie (A) gewonnener Sylvancarbonessigsäure, 7 bis 8 g aus Partie (B) isolirten Sylvancarbonacetessigester und 0,2 bis 0,3 g der unlöslichen Krystalle (b) — eine Ausbeute, die immerhin in Anbetracht des erheblichen Wassergehaltes des Glyoxals und der sonstigen Verluste bei der Gewinnung und Reinigung, als ziemlich gut zu betrachten ist.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 1086; **10**, 758.

Versuche zur Constitutionsbestimmung der Condensationsproducte aus Glyoxal und Acetessigester.

Durch die bisherigen Versuche ist nur bewiesen, dafs die Säure $C_8H_8O_5$ eine Dicarbonsäure $C_6H_6O(COOH)_2$ und die Säure $C_7H_8O_3$ die entsprechende Monocarbonsäure $C_6H_7O(COOH)$ ist; die nächste Frage betrifft natürlich die Bindungsweise des Sauerstoffatoms in dem Complexe C_6H_6O , beziehungsweise C_6H_7O .

Durch die Stabilität der Säure $C_8H_8O_5$ gegen concentrirte Alkalien und Barytwasser wird *erstens* die Möglichkeit ihrer Auffassung als Oxy- oder Ketolactoncarbonsäure unwahrscheinlich gemacht und durch ihren glatten Zerfall in Kohlensäure und eine unzweifelhafte Monocarbonsäure vollständig beseitigt *). *Zweitens* wird die Abwesenheit von Aldehyd- oder Ketonsauerstoff durch das Ausbleiben der charakteristischen Reaction mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin mindestens sehr wahrscheinlich gemacht, wenn nicht geradezu bewiesen. Gegen die *dritte* Möglichkeit des Vorhandenseins von Hydroxylsauerstoff sprechen ebenfalls viele Thatsachen. So die Indifferenz der Dialkylester der Dicarbonsäure gegen Alkali und das Verhalten beider Säuren gegen Essigsäureanhydrid und Phosphorperchlorid. Ersteres greift zwar die Dicarbonsäure beim längeren Kochen augenscheinlich an, liefert aber dabei kein krystallinisches Acetylproduct, sondern eine braune harzige Masse, welche beim Anfeuchten mit Wasser die Säure regenerirt. Gegenüber diesem allerdings etwas abnormen Verhalten ist hervorzuheben, dafs die Monocarbon-

*) Die von Spiegel als Oxylactoncarbonsäure aufgefasste Pulvinssäure liefert beim Erhitzen ein Dilacton (Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 1550). Ebenso zeigte Fittig, dafs die aus Aldehyden und Dicarbonsäuren erhaltenen Lactoncarbonsäuren beim Destilliren neben einbasischen ungesättigten Säuren stets zugleich auch die denselben isomeren Lactone liefern (Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3179).

säure $C_7H_8O_3$ von Essigsäureanhydrid auch beim Kochen gar nicht verändert wird und daſs Phosphorpentachlorid beim Erhitzen mit beiden Säuren flüssige Säurechloride giebt, welche schon beim Schütteln mit kaltem Wasser die ursprünglichen Säuren zurückbilden, also keine chlorirten Producte liefern, wie solche aus Hydroxylderivaten hervorgehen sollten. Das ganze indifferente Verhalten spricht vielmehr für die *vierte* und *letzte* Möglichkeit, d. h. die Anwesenheit eines *ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms*, also für die *Existenz des Furfuranringes* in den betreffenden Säuren. In gleichem Sinne bemerkenswerth ist die Unfähigkeit derselben, mit Wasserstoff oder Brom unter glatter Reaction Additionsproducte zu liefern. Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam, ja metallisches Natrium in heißer alkoholischer Lösung lassen Di- und Monocarbonsäure vollständig unverändert. Bromwasser wirkt zwar auf die wässerige Lösung ein, jedoch nur unter tief eingreifender Spaltung: es entsteht Bromoform und eine flüssige, in Wasser nicht lösliche Säure, keinesfalls aber ein Di- oder Tetrabromid der Form $C_8H_8Br_2O_5$ resp. $C_8H_8Br_4O_5$.

Eigentlich ungesättigte Verbindungen liegen also ebenfalls nicht vor. Dagegen wird man durch die Indifferenz nicht nur des Sauerstoffatoms, sondern des gesammten Restes C_6H_6O überaus an einige andere Acetessigesterderivate von gleicher Zusammensetzung erinnert: an die aus Diacetbernsteinsäureäther entstandene Carbopyrotritisäure und die derselben isomere, aus Acetessigester und Bernsteinsäure von Fittig und Eynern *) dargestellte Methronsäure, so wie an die aus beiden hervorgehende Pyrotritisäure. So bildet die besonders durch G. H. U. Harrow **) und L. Knorr ***) genau

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2526.

) Ann. Chem. **201, 150.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2865.

untersuchte Carbopyrotritisäure sehr leicht saure Ester von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie die hier beschriebenen Estersäuren. Alle diese Säuren sind indifferent gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Essigsäureanhydrid, Phosphorperchlorid und besonders auch gegen Reductionsmittel *). Bei dieser auch auf physikalische Eigenschaften sich erstreckenden überaus großen Ähnlichkeit mußte die

Verschiedenheit der neuen Dicarbonsäure $C_8H_8O_5$ von der Carbopyrotritisäure und Methronsäure, sowie der Monocarbonsäure $C_7H_8O_3$ von der Pyrotritisäure

erst durch genaue Vergleiche constatirt werden. Dieselbe ergibt sich aus Folgendem :

1) Der Schmelzpunkt der genau nach Knorr's Vorschrift zum Vergleich dargestellten *Carbopyrotritisäure* wurde ebenso constant bei 230° , wie derjenige der neuen Säure bei 207° gefunden. Die Carbopyrotritisäure fällt beim Ansäuern der alkalischen Lösung sofort in zarten Nadelchen, die Sylvancarbonessigsäure dagegen bei gleicher Concentration erst nach wenigen Minuten oder beim Reiben als körniger Niederschlag aus. Erstere ist nur wenig, letztere leicht und bei raschem Erhitzen ganz unzersetzt sublimirbar. Auch der Geschmack beider Säuren ist deutlich verschieden. Ferner bildet die Carbopyrotritisäure mit Vorliebe saure Salze, was auch Harrow verleitet, sie als eine Lactonmonocarbonsäure anzusprechen; im Gegensatz hierzu sind von der neuen Säure saure Salze unter gleichen Bedingungen nicht zu erhalten. Das Silber- und Baryumsalz der ersteren sind wasserfrei, während das Silbersalz der letzteren 1 Mol. Krystallwasser, das Baryumsalz deren 2 Mol. enthält; letzteres ist in Wasser äußerst leicht löslich, wogegen das Baryumsalz der Carbopyrotritar-

*) Ann. Chem. **146**, 306 und **172**, 236.

säure durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit concentrirtem Chlorbaryum erhalten werden kann. Endlich schmilzt der Monoäthylester der Carbopyrotritisäure bei 83°, der der Sylvancarbonessigsäure bei 76°.

2) Die ebenfalls zum Vergleich dargestellte, übrigens nur in sehr geringer Ausbeute erhaltene *Methronsäure* ist ebenfalls bestimmt, wenn auch weniger scharf verschieden von der Sylvancarbonessigsäure. Die erstere schmolz genau nach Fittig's Angaben bei 199° (also 8° niedriger), konnte beim Umkrystallisiren aus Wasser nie in Nadelbüscheln, sondern stets nur in Form von compacten warzigen Krystalldrusen erhalten werden und ist in Wasser bedeutend leichter löslich.

3) Während Carbopyrotritisäure und Methronsäure ein und dieselbe Monocarbonsäure, die *Pyrotritisäure*, erzeugen, ist die analog erhaltene Säure aus Sylvancarbonessigsäure der Pyrotritisäure zwar äusserst ähnlich, indefs ebenfalls nicht mit ihr identisch. Trotz der sehr nahe liegenden Schmelzpunkte fallen dieselben doch nicht zusammen: die Pyrotritisäure schmolz stets ebenso scharf bei 135°, wie die neue Säure bei 137 bis 138°; letztere ist ferner schwerer in Wasser und besonders in Aether löslich, minder flüchtig und giebt vor allem nicht die von Böttinger*) beschriebene Reaction mit Brom, d. h. eine in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösliche Fällung, sondern scheidet beim vorsichtigen Versetzen der neutralen Lösung mit Bromwasser ein festes, in concentrirter Schwefelsäure nur mit gelber Farbe lösliches Bromproduct aus. Ferner krystallisirt Sylvanessigsäure aus Wasser in verworrenen, dicken, ganz kleinen, lose neben einander liegenden Prismen, Pyrotritisäure in viel längeren, feinen, meist von einem Punkt strahlenförmig ausgehenden Nadelbüscheln. Auch subtilere Unterschiede im

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 347.

Geruch und im Geschmack sind vorhanden; so ist z. B. gegenüber der bitter schmeckenden Pyrotritorsäure die höher schmelzende Säure ganz geschmacklos.

Umwandlung der Sylvancarbonessigsäure in Acetonylacetone.

Ist somit auch die Verschiedenheit der in Vergleich stehenden Säuren dargethan, so ergibt sich doch aus ihrer außerordentlichen Uebereinstimmung jedenfalls mit Sicherheit, daß alle diese Condensationsproducte von analoger Constitution sind. Besonders wichtig ist in dieser Hinsicht, daß die Sylvancarbonessigsäure genau wie die Pyrotritorsäure *) in Acetonylacetone übergeführt werden kann.

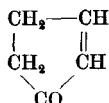
Wird nämlich die Sylvancarbonessigsäure mit der sieben- bis achtfachen Menge Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure im Rohr eingeschlossen, so bleibt sie zwar bis 160° unverändert; geht man aber bis 200°, so verwandelt sie sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd theilweise in ein in Wasser lösliches, neutral reagirendes, hellgelbes Liquidum. Dasselbe gab nach Entfernung der reichlich gebildeten kohligen Zersetzungsproducte in wässriger Lösung mit Phenylhydrazinacetat einen Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bei 118° schmolz und sonach mit dem bei 120° schmelzenden Phenylhydrazon des Acetonylacetons genügend übereinstimmte; noch schärfer erwies sich die Identität durch die charakteristische Ueberführung in Dimethylpyrrol. Nachdem der ätherische Extract der wässrigen Lösung nach Abdunsten des Aethers mit alkoholischem Ammoniak bei 140 bis 150° digerirt worden war, gab die bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs eingedunstete, mit Wasser versetzte Lösung die Fichtenspahnreaction, die Fällung mit Mercurichlorid und die Lauben-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 58.

heimer'sche Farbenreaction mit Phenanthrenchinon und concentrirter Schwefelsäure — es war also wirklich Dimethylpyrrol gebildet worden.

Verlauf der Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigester.

Die genannten Säuren enthalten also sämmtlich hiernach mit Sicherheit ein und denselben Kern und es hängt somit die Frage über die Natur der Condensationsproducte aus Glyoxal und Acetessigester innig mit derjenigen über die Natur der denselben isomeren Säuren zusammen. Bekanntlich stehen sich bezüglich der Constitution der Carbopyrotritorsäure zwei Ansichten gegenüber : diejenige von Knorr *), nach welcher dieselbe ein Furfuranderivat, und diejenige von Fittig **), nach der sie gleich der Methronsäure ein Abkömmling des „Tetrylons“ :



sei. Ohne durch Auffindung neuer, hierauf bezüglicher That- sachen zu einer Entscheidung der streitigen Frage berechtigt zu sein und dieselbe daher offen lassend, glaube ich doch, dafs das Uebergewicht der Gründe ***) zu Gunsten der Furfuranformel spricht.

Da bei der Bildung der Methronsäure aus Acetessigester und Bernsteinsäure anfangs daran gezweifelt wurde, ob sich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2865.

) Dasselbst **18, 3410.

***) Neuere Beweise für die Richtigkeit der Knorr'schen Ansicht sind von Paal (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1076) beigebracht worden; besonders durch Ueberführung der Pyrotritorsäure mittelst Bromdampf in ein Tetrabromid, welches durch weitere Einwirkung von Brom in ein Tetrabrompyrotritorsäure-tetrabromid übergeht, ähnlich wie dies von Tönnies für die Brenzschleimsäure beobachtet worden ist.

die letztere überhaupt an der Condensation theilnimmt, so ist es vielleicht nicht überflüssig, bestimmt hervorzuheben, daß im vorliegenden Falle das Glyoxal an der Bildung dieser Condensationsproducte unbedingt theilnimmt. Denn die Entstehung einer Säure $C_8H_8O_5$ aus dem Acetessigester allein müßte von einer Abspaltung von Wasserstoff bei der Condensation bedingt sein, einem bei Condensationen von Aldehyden und Ketonen mit Aminen zwar nicht seltenen Vorgange, der aber in den zahlreichen Condensationen von Acetessigester mit stickstofffreien Aldehyden gar keine Analogie aufzuweisen hätte; auch sind in der Regel ähnliche Processe, bei welchen Wasserstoff abgestoßen wird, von einer theilweisen Verharzung der Producte begleitet, wie z. B. bei der Skraup'schen Synthese von Chinolin *), bei der Döbner-Miller'schen Chinaldinsynthese **) oder bei Michael's Synthese von Lutidinmonocarbonsäureäther ***), während eine solche Verharzung im vorliegenden Falle ganz fehlte. Außerdem war die Ausbeute stets von der angewandten Menge des Glyoxals ganz wesentlich abhängig; und ein Versuch, Acetessigester für sich unter sonst gleichen Bedingungen mit Chlorzink zu condensiren, ergab überhaupt nur ein negatives Resultat. Gelegentlich sei hier erwähnt, daß ebenso erfolglos versucht wurde, das Glyoxal durch die in vielen Fällen zu Glyoxalderivaten führende †) billigere Trichlormilchsäure in alkalischer Lösung zu ersetzen, eine Thatsache, die für sich zwar nicht wichtig ist, die aber genügend illustriert, daß das Glyoxal bei der Condensation weder fehlen darf, noch durch etwas Anderes ersetzt werden kann.

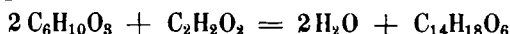
*) Wiener acad. Ber. **81**, II, 593.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 2465.

***) Dasselbst **18**, 2020.

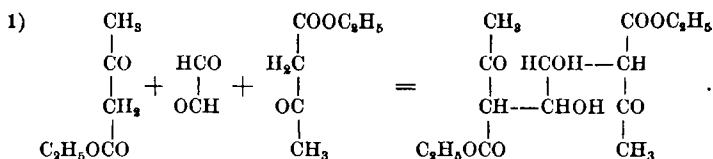
†) Dasselbst **17**, 1997.

Der Proceß muß sich alsdann zuerst im Sinne der Gleichung :

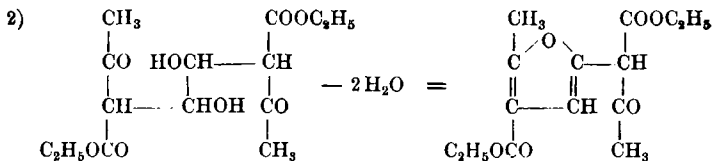


vollziehen und wird daher zunächst die Bildung beider auf S. 17 und 18 beschriebenen Producte der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ veranlassen. Von diesen ist das weitaus vorwiegende Oel, wie ebenfalls S. 18 bewiesen, der Diäthylester einer von der Dicarbonsäure derivirenden Ketonsäure $\text{C}_8\text{H}_7(\text{COCH}_3)\text{O}_5$.

Diese Condensation zweier Molecule Acetessigester mit einem Molecul des Doppelaldehyds Glyoxal zu dem letzterwähnten öligen Ester wird wohl in derselben Weise vor sich gehen, wie nach Claisen diejenige zwischen 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. eines Monoaldehyds, d. h. es wird je 1 Mol. Acetessigester mit je einer Aldehydgruppe des Glyoxals reagieren und zwar in einer ersten Phase unter Aldolcondensation :



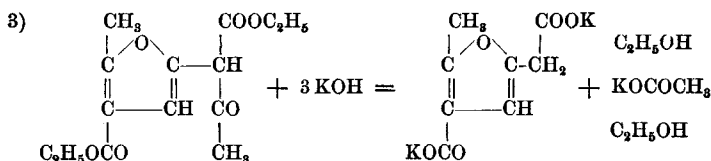
Dieser, dem aus Malonsäureester und Glyoxal erhaltenen Dioxybutantetracarbonsäureäther analoge, intermediär gebildete Diacetyldioxybutandicarbonsäureäther ist indeß nicht existenzfähig; er spaltet sofort 2 Mol. Wasser im Sinne der folgenden Gleichung ab :



und das primäre Product der Condensation ist demnach Sylvancarbonacetessigester.

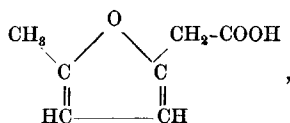
Diese letztere Formel führt nunmehr durch Verseifung

und Abspaltung von Acetyl zu derjenigen der Dicarbonsäure $C_8H_8O_5$, in ganz analoger Weise, wie z. B. aus Benzylacetessig-ester $C_6H_5CH_2-CH \begin{smallmatrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COCH_3 \end{smallmatrix}$ durch Verseifung Hydrozimmtsäure $C_6H_5CH_2-CH_2-COOH$ entsteht :



welche Verbindung dem entsprechend bereits als *Sylvancarbonessigsäure* bezeichnet worden ist.

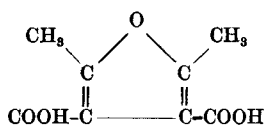
Wegen der Abwesenheit eines am Kern haftenden α -Carboxyls verhält sich auch die Säure relativ stabil. Beim Erhitzen im Thermostaten spaltet sie noch keine Kohlensäure ab, wie es Pyridinpolycarbonsäuren mit einem α -Carboxyl mit Leichtigkeit thun; erst beim langsamen Destilliren verliert sie Kohlendioxyd und zwar nicht an der in α -Stellung befindlichen Gruppe $-CH_2-COOH$, in welchem Falle eine mit der Pyrotritorsäure identische Monocarbonsäure resultiren müßte, sondern an der in β -Stellung befindlichen Carboxylgruppe, unter Bildung einer entsprechenden Monocarbonsäure :



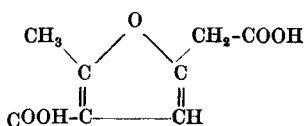
welche demnach als α' -*Sylvanessigsäure* bezeichnet worden ist *).

Durch diese Formeln erklärt sich zugleich die Isomerie der Sylvancarbonessigsäure mit der Carboxypyrotritorsäure und die der Sylvanessigsäure mit der Pyrotritorsäure; dieselben sind hiernach *Ortsisomere* :

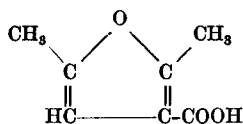
*) Dafs die Kern-Carboxyle leichter als diejenigen an Seitenketten abgespalten werden, haben auch v. Pechmann und Cornelius bei der Bildung der Dioxyphenylessigsäure aus Acetondicarbonsäureester beobachtet (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1448).



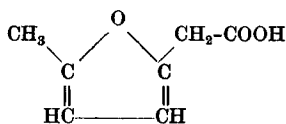
Carbopyrotritisäure;



Sylvancarbonessigsäure;

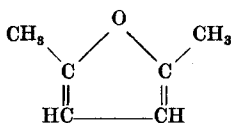


Pyrotritisäure:

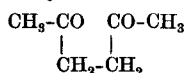


Sylvanessigsäure.

Endlich ist aus diesen Formeln auch ersichtlich, daß sämtliche Säuren als Derivate desselben $\alpha\alpha'$ -Dimethylfurfurans:

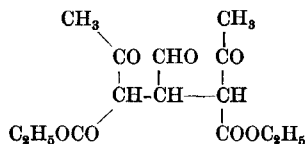


durch Abspaltung der Carboxyle und Aufspaltung des Furfuranringes an der Anhydridbindung ein und dasselbe Spaltungsproduct d. h. Acetylaceton:

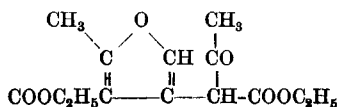


liefern müssen.

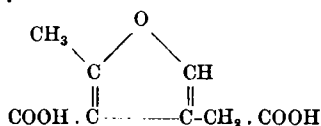
Diese letzterwähnte Thatsache schließt zugleich die zweite Möglichkeit des Verlaufs der Condensation aus, nach welcher die beiden Molecule des Acetessigesters an ein und dasselbe Kohlenstoffatom des Glyoxals treten würden. Hierbei müßte zunächst ein offenes Acetylderivat:



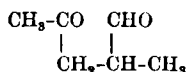
entstehen, aus diesem durch Anhydridbildung der furfuranartige Acetylkörper:



hervorgehen und dieser eine α -Sylvan- β -carbon- β' -essigsäure von der Formel :

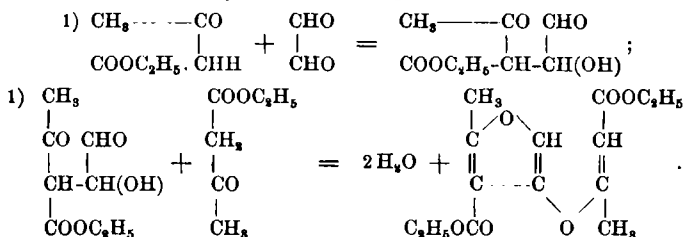


liefern, aus welcher, als aus einem Abkömmlinge des $\alpha\beta'$ -Dimethylfurfurans, statt Acetonylacetone der isomere α -Acetonylpropylaldehyd :

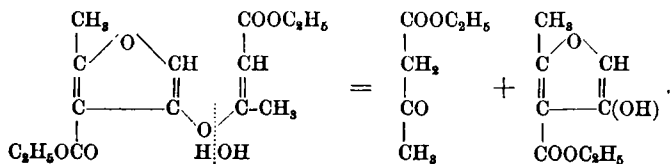


erhalten werden müßte.

Wohl aber darf die Vermuthung geäußert werden, daß der neben dem öligen Acetylderivat gleichzeitig gebildete isomere feste Körper (S. 17) einer derartigen Aneinanderkettung zweier Molecule Acetessigester an eine Aldehydgruppe des Glyoxals seine Entstehung verdanke. Der Vorgang liefse sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen :

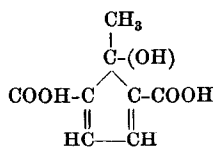
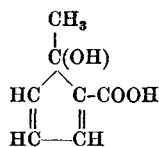


Diese Formel würde die Indifferenz des bei 139° schmelzenden Körpers gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Acetylchlorid erklären, zugleich aber auch Aufschluß geben über sein sonderbares Verhalten beim Verseifen. Als anhydridartige Verbindung würde er gespalten werden in Acetessigester und Oxsylvancarbonensäureäther :

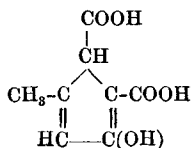


Dieser Auffassung entspräche also das bei 75° schmelzende Verseifungsproduct des schwer löslichen Körpers, welcher hiernach seine schwach sauren Eigenschaften einer Hydroxylgruppe verdankt, aber wegen Zersetzlichkeit und geringer Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

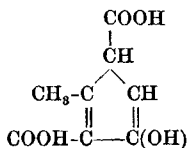
Es möge endlich noch hinzugefügt werden, daß nach der Annahme Fittig's über die Natur der Carbopyrotritisäure und Methronsäure auch diese aus Glyoxal und Acetessigester erhaltenen Säuren, wenn auch gezwungener und weniger ihrem Verhalten entsprechend, als Tetrylonderivate aufgefaßt werden könnten. Unter Auslassung der einzelnen Bildungsgleichungen würden dieselben alsdann folgende Formeln besitzen :

Dicarbonsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ Monocarbonsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$

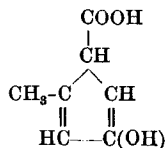
Auch hier würden die zum Vergleich hinzugefügten Fittig'schen Formeln der Carbopyrotritisäure, Pyrotritisäure und Methronsäure, — wenn man dieselben der Analogie wegen auch als Hydroxylverbindungen schriebe :



Carbopyrotritisäure



Methronsäure



Pyrotritisäure

die Isomerie und alle sonstigen Beziehungen dieser Gruppe in gleicher Weise zum Ausdruck bringen.

Zum Schlufs sei noch erwähnt, daß ein Versuch, alkylierte Acetessigester mit Glyoxal zu condensiren, ein negatives Resultat ergab, was auch nach dem oben entwickelten Verlaufe der Reaction nicht anders zu erwarten war.

An dieser Stelle möge mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch für die wohlwollende und anregende Unterstützung, welche derselbe während der Ausführung dieser Arbeit mir durch Rath und That hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

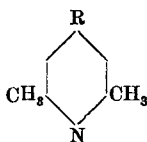
Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

Ueber höhere Homologe der synthetischen Pyridine und Piperidine;

von *Alphons Jaeckle*.

(Eingelaufen den 28. März 1888.)

Nach der bekannten Pyridinsynthese aus Aldehyd, Acetessigäther und Ammoniak sind bisher folgende symmetrische Pyridinbasen von der allgemeinen Form



nebst ihren Derivaten erhalten worden :

Zuerst von A. Hantzsch aus gewöhnlichem Aldehyd-ammoniak symmetrisches Collidin *), sodann von Engelmann aus Propylaldehyd und Valeral symmetrisches Parvolin und Isobutyllutidin, aus Isobutylaldehyd $\alpha\alpha'$ -Lutidin und dessen Derivate **), von Schiff und Puliti ***), sowie von

*) Diese Annalen **215**, 1.

) Dasselbst **213, 37 bis 71.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1607.