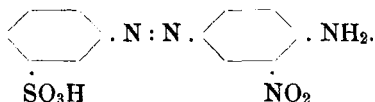


Krystallpulver, das unter dem Mikroskop im durchscheinenden Lichte granatrothe Färbung erkennen lässt. Die Verbindung ist mit gelber Farbe in reinem Wasser leicht, in salzsäurehaltigem schwer löslich.

Die Amidosulfosäure ist natürlich diazotirbar und liefert schön gefärbte Azofarbstoffe.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 45.03, » 3.60.

m-Nitro-*p*-Amidoazobenzol-*m*-Sulfosäure,



Die Verbindung besitzt mit der vorher beschriebenen isomeren die grösste Aehnlichkeit. Das Ammonsalz ist noch krystallisationsfähiger als das der *p*-Säure. Es bildet bräunlichgelbe, bronceglänzende, flache Prismen, die in der Wärme rasch verwittern.

Die freie Säure ist ein dunkelviolettes Krystallpulver.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}N_4SO_5$ Procente: C 44.72, H 3.10.
Gef. » » 44.36, » 3.50.

Die homologen, aus Toluidinsulfosäuren hergestellten Nitrooxy- und Nitroamidoazosulfosäuren besitzen ganz ähnliche Eigenschaften wie die beschriebenen Verbindungen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

359. C. Liebermann: Ueber Additionen von Natriumalkylat.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Additionen von Alkoholen mittels Natriumäthylat an ungesättigte Säuren resp. Säureester sind bereits mehrfach, namentlich von Purdie ¹⁾ an Fumar- und Maleinsäureester, und von Purdie und Marshall ²⁾ an einige Ester der Acrylsäure, ferner von Claisen und Crismer ³⁾ an Benzalmalonsäure beobachtet worden.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2238 und 18, Ref. 536.

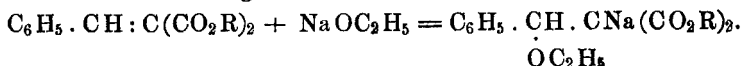
²⁾ Diese Berichte 24, Ref. 855.

³⁾ Ann. d. Chem. 218, 143. — Gelegentlich dieser Arbeit möchte ich erwähnen, dass ich neulich (diese Berichte 26, 1571) nicht ganz richtig angegeben habe, dass nach Claisen und Crismer die Benzalmalonsäure beim Erhitzen quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure zerfalle. Der Ausdruck quantitativ, welcher nach der von mir nachgewiesenen gleichzeitigen Bildung von etwa 5 pCt. Allozimmtsäure eine, wenn auch kleine, Einschränkung erfahren müsste, ist von Claisen und Crismer nicht gebraucht worden.

Dagegen ist bisher eine directe Anlagerung von Natriumäthylat nicht bekannt. Eine solche habe ich neuerdings bei den ungesättigten Malonsäureestern von der allgemeinen Formel $>C:C(CO_2H)_2$ wahrgenommen.

Fügt man z. B. zu der ätherischen Lösung von 1 Molekül Benzal-malonsäureester 1 Molekül nicht zu verdünnter Natriumalkoholatlösung hinzu, so fällt sofort in ganz glatter Weise der Aethoxylbenzylnatriummalsäureester aus.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



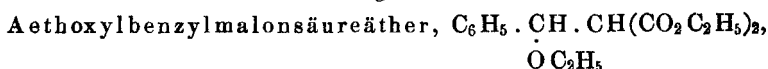
β -Aethoxylbenzyl- α -natriummalsäureester bildet ein in Aether unlösliches weisses Pulver,

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}NaO_5$.

Procente: Na 7.27.

Gef. » » 7.15.

das mit kaltem Wasser in wässriges Alkali und



zerfällt. Letztere Verbindung bildet ein farbloses Oel, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und vom Aether befreit ergab:

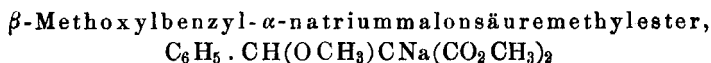
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_5$.

Procente: C 65.31, H 7.48.

Gef. » » 65.19, » 7.58.

Diese Verbindung ist daher der Diäthylester zu den früher von Claisen und Crismer erhaltenen Salzen $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(CO_2M)_2$

In ähnlicher Weise entsteht aus Benzal-malonsäuremethylester und Natriummethylat der

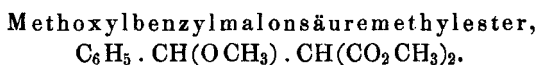


Analyse: Ber. für $C_{13}H_{15}NaO_5$.

Procente: Na 8.39.

Gef. » » 8.49.

und durch Zersetzung desselben mit Wasser der



Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_5$.

Procente: C 61.90, H 6.35.

Gef. » » 61.28, » 6.39.

Zur Darstellung dieser Verbindung muss der Methylalkohol sehr gut entwässert sein, da bei Spuren von Feuchtigkeit leicht auch die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CNa(CO_2CH_3)_2$ zu entstehen scheint.

β -Aethoxylfurfuryl- α -natriummalonsäureäthylester,
 $C_4H_3O \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$,
 aus Furfuralmalonsäureäther und 1 Molekül Natriumäthylat, gleicht
 ganz den entsprechenden vorigen Verbindungen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{19}NaO_6$.

Procente: Na 7.52.

Gef. » » 7.44.

Aethoxylfurfurylmalonsäureäthylester,

$C_4H_3O \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Oel.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_6$.

Procente: C 59.16, H 7.04.

Gef. » » 59.03, » 6.90.

β -Aethoxylpiperonyl- α -natriummalonsäureäthylester,

$C_6H_3(O_2CH_2) \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2$,¹⁾

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{21}NaO_7$

Procente: Na 6.39

Gef. » » 6.33

und

β -Methoxylpiperonyl- α -natriummalonsäuremethylester,

$C_6H_3(O_2CH_2) \cdot CH(OCH_3) \cdot CNa(CO_2CH_3)_2$,

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}NaO_7$

Procente: Na 7.23

Gef. » » 7.61

entstehen in derselben Weise aus den Piperonalmalonsäureestern und Natriumäthylat resp. Methylat. Durch kaltes Wasser werden sie wie die früheren zerlegt zu den entsprechenden Aethern, in denen das Natrium durch Wasserstoff ersetzt ist, und die zähe Oele darstellen.

Die Alkylierung der vorbeschriebenen Natriumverbindungen erfolgt ziemlich schwierig und langsam. Bei eintägigem Erhitzen derjenigen des Aethoxylbenzylmalonsäureesters mit Jodäthyl im siedenden Wasserbade war die Reaction noch nicht vollständig beendet. Dies ergab sich sowohl aus dem salzartigen Rückstand, der neben Jodnatrium noch etwa 10 pCt. der Ausgangsnatriumverbindung enthielt, als auch aus dem bei der Reaction gebildeten Aethylproduct, welches für den reinen Aethoxylbenzyläthylmalonsäureester, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, noch etwas zu niedrige Zahlen ergab.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{26}O_5$.

Procente: C 67.18, H 8.07.

Gef. » » 66.36, » 7.79.

¹⁾ Die Piperonalmalonsäure und deren Aether hat Herr stud. Scharff in meinem Laboratorium aus Piperonal und Malonsäure (resp. deren Ester) in der von Claisen u. Crismer für die entsprechenden Benzalverbindungen angegebenen Weise dargestellt. Ueber diese Verbindungen und deren Abkömmlinge wird Herr Scharff demnächst eingehender berichten.

Nicht so glatt wie die Malonsäurederivate verhalten sich dem Natriumäthylat gegenüber die Derivate der analog constituirten Acetessigester von der allgemeinen Formel: $>C:C<\begin{smallmatrix} CO \cdot CH_3 \\ CO_2 R \end{smallmatrix}$. Beim Vermischen der Reactionsbestandtheile z. B. Benzalacetessigäther und Natriumäthylat trat beträchtliche Gelbfärbung und offenbar Complicationen ein, deren Weiterverfolgung für mich zunächst kein Interesse hatte. Das Benzalaceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, verhielt sich, wie übrigens wohl selbstverständlich, von den obigen Malonsäurederivaten ganz verschieden.

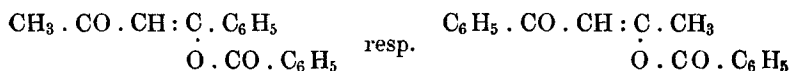
360. L. Claisen: Ueber die Benzoylirung des Benzoylacetons.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ habe ich die Frage erörtert, ob die sogenannten 1.3-Diketone (Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan u. s. w.) in der That die Constitution von Doppelketonen, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, besitzen oder ob sie phenolartige Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe, $R \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot R$, sind. Zur Stütze der letzteren Ansicht führte ich an, dass die Verbindung, welche E. Fischer und Bülow²⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons erhielten, anscheinend keine sauren Eigenschaften besitze, da sie nach Angabe der genannten Autoren von wässrigen Alkalien nur schwer und grösstentheils unter Zersetzung gelöst und auch von Natrium — selbst in siedender Benzol- und Toluollösung — nicht angegriffen werde. Daraus glaubte ich schliessen zu sollen, dass das Natriumsalz des Benzoylacetons sich gegen Benzoylchlorid wie $C_6H_5 \cdot C(ONa)$

$CH \cdot CO \cdot CH_3$ resp. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(ONa) \cdot CH_3$ verhält und demgemäss als Product der Benzoylirung einen Körper



liefert, dessen Constitution die neutrale Beschaffenheit erklärlich erscheinen lässt.

Um über die Eigenschaften des »Dibenzoylacetons« durch eigene Anschauung ins Klare zu kommen, habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit durch Hrn. Dr. A. Smith³⁾ neu darstellen und sein Ver-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1149 u. 1153.

²⁾ Diese Berichte 18, 2133.

³⁾ A. Smith, Inaugural-Dissertation. München 1889.