

entsteht. Die mögliche Identificirung der erhaltenen und noch darzustellenden Derivate mit den schon bekannten aus der Indigogruppe durchzuführen, bedarf es Material und Zeit und um diese beiden gewinnen zu können, habe ich mir erlaubt, diese vorläufige Mittheilung zu machen.

Würzburg, 24. April.

**209. C. A. Bischoff: II. Synthesen von Ketonensäuren der aromatischen und mehrbasischen Säuren der Fettreihe.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium in Würzburg.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Synthese von Ketonensäuren aus dem Malonsäureester lag bei den vielen Analogieen, welche derselbe mit dem Acetessigester zeigt, so nahe, dass ich dieselbe nicht begonnen hätte zu studiren, wenn nicht die Hoffnung, über die Verbindungen des Indigo's, des Chinolins und der in der vorigen Mittheilung angedeuteten Körpergruppe interessanter Anschlüsse zu erhalten, dazu gekommen wäre.

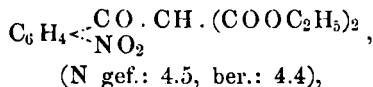
Nachdem mir die HHrn. Professoren Dr. Baeyer und Emil Fischer schon im vorigen Herbst die Bearbeitung des beschriebenen Gebietes auf mein Ansuchen in dankenswerthester Weise überlassen hatten, will ich kurz im Folgenden skizziren, in welcher Richtung zur Zeit Versuche im Gange sind. Es wurde zunächst die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriummalonsäureester studirt und dabei keine besonders interessanten Beobachtungen gemacht. Die Reaktion findet analog jener beim Acetessigester statt; der Benzoylmalonsäureester lässt sich weder an der Luft noch im Vacuum destilliren; das Hauptprodukt der Verseifung ist Benzoësäure. Eine eigenthümliche Kaliverbindung, welche als feste körnige Krystallmasse erhalten wurde, wenn man 50 g Ester (d. h. der bei 60 mm Druck bei 215° zurückgebliebene Antheil, welcher 80 pCt. der theoretischen Menge betrug) in eine Lösung von 30 g Aetzkali in 10 g Wasser eingoss, wird zur Zeit untersucht.

Dass auch hier der leichte Zerfall der Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (COO C_2H_5)_2$  der durch die Anlagerung dreier Carbonylgruppen instabil gewordenen Methingruppe zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass durch Einführung von Methylen das Molekül viel beständiger wird.

Letztere wurde erreicht durch die Reaktion zwischen Acetophenonbromid und Natriummalonsäureester. Der  $\beta$ -Benzoylisobernsteinsäureester ist zwar auch ein kaum destillirbares zur Verharzung neigendes Oel, aber durch Verseifung in alkalischer

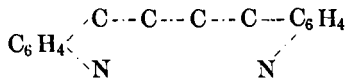
Lösung liess sich daraus die zweibasische  $\beta$ -Benzoyloisobornsteinsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$ , (gef.: C 59.65, ber.: 59.46, H 4.55, ber.: 4.5) gewinnen, welche bei  $114^\circ$  schmolz und wenig Grade über dieser Temperatur unter Kohlensäureabspaltung sich zersetzte.

Die Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf den in Aether oder Ligroin suspendirten Natriummalonsäureester verläuft leicht und ist nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler vollendet. Der Ortho-nitrobenzoylmalonsäureester,

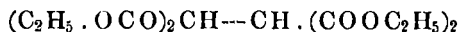


krystallisirt leicht; er schmilzt bei  $92^\circ$  und zersetzt sich schon bei  $100^\circ$  unter Gasentwicklung. Die Zersetzungen, welche derselbe durch Alkalien und Säuren erleidet, sollen noch ausführlicher studirt werden.

Um die Atomgruppierung

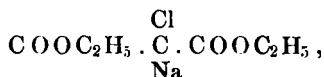


herbeizuführen, war zunächst die Wiederholung der Reaktion beim Acetylentetracarbonsäureester vorzunehmen. Ebenso wenig wie es aber früher Conrad<sup>1)</sup> und mir gelang, mittelst Natriumäthylatlösung und Einwirkung von Benzylchlorid oder Chlormalonsäureester das oder die letzten Wasserstoffatome der Methingruppen



zu substituiren, war die Reaktion in ätherischer oder Ligroinlösung durchzuführen. Nur wenn der Acetylentetracarbonsäureester mit Natrium geschmolzen wird, löst er dasselbe unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei bildet sich indess ein Produkt, welches zu der beabsichtigten Synthese nicht zu brauchen war.

Um auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen, mussten zunächst wieder Vorversuche unternommen werden. Bei diesen stellte es sich heraus, dass der Natriumchlormalonsäureester,



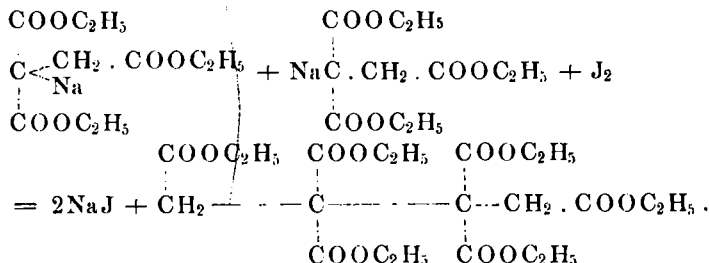
welchen Conrad und Guthzeit<sup>2)</sup> in alkoholischer Lösung zur Synthese des Benzylchlormalonsäureesters und des Dicarbondetracarbonsäureesters verwendeten, sich in festem Zustande mittelst Ligroin aus der alkoholischen Lösung abscheiden liess, was für die frühere Ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 68. Diese Berichte XIII, 595.

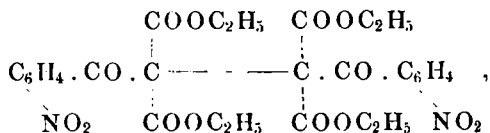
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 241; 214, 76. Diese Berichte XIII, 2159.

wendung wichtig ist, und zweitens, dass die Bildung des Acetylen-tetracarbonsäureesters auch erfolgt, wenn man auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung des Malonsäureesters eine ätherische Jodlösung einwirken lässt ein Vorgang, der vollständig analog der Bildung des Diacetsuccinsäureesters aus Natracetessigester ist.

Dieselbe Reaktion findet auch bei der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters statt und führt, wie Hr. Emmert im hiesigen Laboratorium nachwies, zur Bildung des Esters einer sechs-basischen Säure der Fettreihe der Butonhexacarbonsäure,



einer schön krystallisirenden leicht isolirbaren Substanz vom Schmelzpunkt 56°. Hr. Emmert wird diese Reaktion zur Synthese weiterer Glieder der hochbasischen Säuren der Fettreihe verfolgen und ich verspreche mir von ihrer Anwendung Erfolg zur Gewinnung des aus dem oben beschriebenen Nitrobenzoylmalonsäureesters zu erwartenden Orthodinitrobenzoylacetylentetracarbonsäureesters,



aus dessen Verseifungs- und Reduktionsprodukten wohl Aufschlüsse über manche Körper der Indigogruppe werden zu erzielen sein.

Würzburg, 25. April 1883.

## 210. C. Böttiger: Bemerkung.

(Eingegangen am 28. April.)

In einer Correspondenz dieser Zeitschrift wird von einigen Schwefelsubstitutionsprodukten der Propionsäure, welche Herr J. M. Lovin dargestellt hat, berichtet und behauptet, dass die von mir unter dem Namen Schwefelmilchsäure beschriebene, aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und Brenztraubensäure gewonnene Substanz unreine Dithiodilactylsäure