

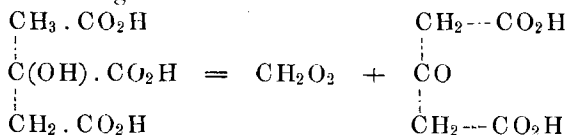
## 546. H. von Pechmann: Ueber die Acetondicarbonsäure.

[Vorl. Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München].

(Eingegangen am 31. October.)

Aepfelsäure wird durch vorsichtiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Ameisensäure in den Halbaldehyd der Malonsäure verwandelt, welcher bis jetzt nicht gefasst werden konnte, weil er sich unter den Bedingungen seiner Entstehung sogleich zu Cumalinsäure condensirt <sup>1)</sup>).

Unterwirft man Citronensäure einer ähnlichen Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, so erleidet sie eine analoge Zersetzung im Sinne der Gleichung:



und es gelingt mit Leichtigkeit, das neben Ameisensäure auftretende Spaltungsprodukt  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ , welches als die normale Dicarbonsäure des Acetons aufgefasst werden muss, zu isoliren. Auf die intermediäre Entstehung dieser Verbindung, für welche der Name Acetondicarbonsäure vorgeschlagen wird, bei der Synthese von in der Seitenkette methylirten Cumarinen aus Phenolen und Citronensäure habe ich schon früher <sup>2)</sup> ausführlich hingewiesen.

Die bei der Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure stattfindende Reaction verläuft in umgekehrtem Sinne wie die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldehyde und Ketone und wird sich wahrscheinlich bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren ausführen lassen, deren Spaltungsprodukte unter den Bedingungen ihrer Entstehung beständig sind. Bei der Milchsäure ist diese Spaltung schon früher von Erlenmeyer ausgeführt worden.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure liegen bereits ältere Angaben von Dumas, Robiquet und Ekman vor, später beschäftigten sich Wilde <sup>3)</sup> und Vangel <sup>4)</sup> mit demselben Gegenstand. Die genannten Beobachter stellten indessen nur die Endprodukte der Reaction, nämlich Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, resp. deren Reaktionsprodukte mit Schwefelsäure, fest, das Auftreten der Acetondicarbonsäure war dagegen immer übersehen worden. Erwärmt man getrocknete Citronensäure im Wasserbade mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 936.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 931.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 170.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 357.

concentrirter Schwefelsäure, bis neben dem unter lebhaftem Schäumen entweichenden Kohlenoxyd sich Kohlensäure bemerklich macht, so erstarrt die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser zu einem Brei farbloser Nadeln von Acetondicarbonsäure. Die grössere Menge derselben kann der Mutterlauge mit Aether entzogen werden. Durch die Analyse der aus Essigäther umkrystallisirten Substanz wurde ihre Zusammensetzung festgestellt:

	Ber. für $C_5H_8O_5$	Gefunden	
C	41.1	41.3	41.2 pCt.
H	4.1	4.32	4.2 »

Die Eigenschaften der neuen Verbindung bestätigen, dass hauptsächlich die Dicarbonsäure des Acetons vorliegt. Als Abkömmling des Acetons verbindet sie sich mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie bei einer etwas unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in Kohlensäure und Aceton und entspricht in diesem Verhalten vollständig der Monocarbonsäure des Acetons, der Acetessigsäure. Der Schmelzpunkt, der aus dem angeführten Grunde nicht scharf bestimmt werden konnte, scheint bei  $130^0$  zu liegen. Dieselbe Spaltung erleidet die Säure beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien oder beim Kochen ihrer wässrigen Lösung. Mit Eisenchlorid giebt sie die auch für Acetessigsäure charakteristische violette Farbenreaktion.

Die Aether der Acetondicarbonsäure sind flüssig, und es lassen sich mit denselben voraussichtlich ähnliche Umwandlungen wie mit Acetessigäther und Malonsäureäther vornehmen. Zur Feststellung dieser Reaktionsfähigkeit beabsichtige ich zuerst die Einwirkung von Jodalkylen zu studiren.

Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir auf einige Zeit das Recht zur ausführlichen Bearbeitung der Acetondicarbonsäure vorbehalten.

München, den 30. October 1884.