

455. M. Dünschmann und H. von Pechmann: Ueber
Substitutionsproducte der Acetondicarbonssäure.

[Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissensch. zu München.]

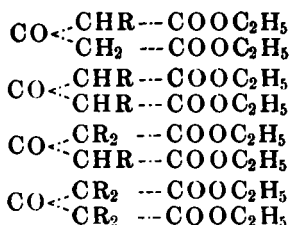
(Eingegangen am 15. August.)

Für die Acetondicarbonssäure, welche bei geeigneter Behandlung der Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, wurde von dem Einen von uns in diesen Berichten XVII, 2542 die Constitutionsformel $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---CH}_2\text{---COOH} \\ \text{---CH}_2\text{---COOH} \end{array}$ aufgestellt und vorläufig durch die Entstehungsweise der Verbindung und ihre Spaltbarkeit in Kohlensäure und Aceton begründet. Behufs einer strengen Prüfung auf die Richtigkeit dieser Annahme war es noch erforderlich, das Vorhandensein zweier mit Ketongruppen verbundener Methylengruppen experimentell nachzuweisen. Wir haben uns dieser Aufgabe unterzogen und theilen die gewonnenen Resultate in Kürze mit, indem wir uns eine ausführliche Publication derselben vorbehalten.

Das Ausgangsmaterial unserer Untersuchung war der Aethyläther der Acetondicarbonssäure, welche nach bekannten Methoden dargestellt ein schwach gefärbtes, öliges Liquidum bildet, das in einer Kältemischung flüssig bleibt und sich unter gewöhnlichem Druck nicht ohne bedeutende Zersetzung destilliren lässt.

Der Acetondicarbonssäureäther besitzt wie der Malonsäureäther und der Acetessigäther die Fähigkeit, Wasserstoff unter Bildung salzartiger, krystallisirender Verbindungen gegen gewisse Metalle, namentlich Alkalien und Kupfer, und das eingetretene Metall wiederum gegen Alkylreste auszutauschen. Mittelst eines Verfahrens, welches der Darstellung substituirtter Acetessigäther entspricht, ist es gelungen, successive vier Alkylreste in das Molekül des Acetondicarbonssäureäthers einzuführen und dadurch den Nachweis für die Anwesenheit zweier an CO gebunder Methylengruppen zu bringen.

Die von uns dargestellten Aethyl- und Benzyl- substituirtten Acetondicarbonssäureäther zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Analogie mit dem Acetondicarbonssäureäther selbst, namentlich theilen sie mit letzterem die Fähigkeit, durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in Ketone überzugehen, eine Verwandlung, welche der Ketonspaltung des Acetessigäthers entspricht; die der sogenannten Säurespaltung des letzteren entsprechende Reaction ist bei den Acetondicarbonssäureäthern noch nicht beobachtet worden. Ein näheres Studium der Ketonspaltung führte zu dem Resultate, dass die Substitution der vier Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen in bestimmter Reihenfolge stattfindet und die so entstehenden Verbindungen durch folgende Formel, worin R einen Alkylrest bedeutet, ausgedrückt werden können:



Das Auftreten eines unsymmetrisch constituirten Disubstitutionsproductes ist nicht beobachtet worden. Die dargestellten Verbindungen sind theils flüssig, theils krystallisirte Körper, die Aethyl-derivate lassen sich unter verminderten Druck ohne Zersetzung destilliren. Ferner soll hier noch die interessante Erscheinung hervorgehoben werden, dass diejenigen der untersuchten Alkyl-substituirten Acetondicarbonsäureäther, in welchen eine gerade Anzahl von Methylenwasserstoffen vertreten ist, eine viel grössere Beständigkeit besitzen als diejenigen mit einer ungeraden Zahl von Alkylen; auch gelang es, die den ersteren, nicht aber die den letzteren entsprechenden substituirten Acetondicarbonsäuren durch Verseifung darzustellen.

Eine willkommene Bestätigung der jetzt kaum mehr zweifelhaften Constitution der Acetondicarbonsäure erblicken wir endlich darin, dass es gelang, aus letzterer durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifen des entstandenen Nitriles künstlich wieder Citronensäure darzustellen. Durch diese Synthese ist aufs Neue der Beweis geliefert, dass die Bildung von ketonartigen Verbindungen aus α -Oxysäure durch Abspaltung von Ameisensäure nichts anders ist als die Umkehrung der längst bekannten Synthese jener Säuren durch Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone.

456. H. von Pechmann und H. Stokes: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die zahlreichen in neuerer Zeit ausgeführten Synthesen pyridinartiger Verbindungen aus Ammoniak und stickstofffreien Substanzen haben uns veranlasst, das Verhalten der Acetondicarbonsäure gegen Ammoniak zu untersuchen. Wir theilen die wichtigsten der bis jetzt gewonnenen Resultate mit, um unsere Untersuchung ungestört zu Ende führen zu können.