

Weise. Die Ausbeute ist indess überaus schlecht, selbst wenn man, was unbedingt nöthig, vom reinen Ester ausgeht. Mit wenig Kali verseift, mit etwas Kalk zur Trockne gedampft, und destillirt, liefert derselbe erst bei sehr hoher Temperatur einige Tropfen einer braun-gelben Flüssigkeit, während der Retortenrückstand durch Ausscheidung von viel Kohle geschwärzt ist. In ätherischer Verdünnung mit wässrigem Kali gewaschen, um die etwa gebildeten phenolartigen Zersetzungsproducte zu entfernen, bilden sich nach Verdunstung des Aethers in dem Syrup nadelförmige Krystalle. Dieselben schmelzen nach dem Abpressen zwischen $115-120^{\circ}$, sind in den üblichen Lösungsmittel sehr leicht löslich und krystallisiren aus denselben nur schlecht. Obgleich von mehreren Grammen des Esters ausgegangen worden war, betrug doch die Menge der gereinigten Krystalle nur wenig mehr als 0.02 g. Trotzdem aber ergab die Analyse mit einer bei der geringen Substanzmenge genügenden Genauigkeit, dass das gesuchte Benzotrimethyltrifurfuran wirklich vorlag.

	Berechnet für $C_{15}O_3H_{12}$	Gefunden
C	75.0	74.2 pCt.
H	5.0	6.4 »

Das symmetrische Benzotrimethyltrifurfuran bräunt sich an der Luft allmählich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert es aber nicht die bei den Difurfurankörpern auftretende kornblumenblaue Farbenreaction, sondern giebt nur eine schmutzig grünbraune Lösung.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

612. E. Lang: Einwirkung von Zinkalkylen auf Malonsäureäther.

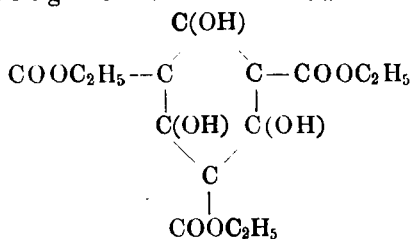
(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen durch die Einwirkung von Zinkalkylen auf die Aether der Fettsäuren tertiäre Alkohole; indessen war dieselbe Reaction bisher noch nicht auf die Aether mehrbasischer Säuren ausgedehnt worden, unter welchen der Malonsäureäther auch in dieser Hinsicht besonderes Interesse beanspruchen konnte. Bei dem vielfach abweichenden Verhalten dieses Esters hätte vielleicht durch Zinkalkyl unter Bildung von Zinkalkoholat an Stelle des Aethoxyls ein Alkoholradical treten, und so, je nachdem dies einmal oder zweimal geschähe,

entweder Acetessigäther, resp. seine echten Homologen $C_nH_{2n} + 1$. $CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ oder Diketone der Formel $C_nH_{2n} + 1 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_nH_{2n} + 1$ gebildet werden können.

Zinkmethyl oder Zinkaethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Methan, resp. Aethan auf Malonsäureäther heftig ein, wobei sich das Ganze, unter Anwendung molekularer Mengen, in einen zähen Brei verwandelt. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Stunden im Einschmelzrohre bei 100^0 digerirt, der hierdurch zu einer glasharten, schwach gelblichen Masse erstarrte Röhreninhalt in Salzsäure eingetragen, gelinde erwärmt, wobei wieder etwas Kohlenwasserstoff entwickelt wurde, und das zurückbleibende, allmählich erstarrende Oel mit Aether gesammelt. Nach Verdunsten des Aethers blieben glänzend weisse Nadeln zurück, die, abgepresst, constant bei 134^0 schmolzen, und deren Analyse zu der einfachsten Formel $C_5H_6O_3$ (Malonsäureäther minus Alkohol) führte. Die nähere Untersuchung erwies die Identität dieses Körpers mit dem zuerst von v. Baeyer erhaltenen ¹⁾

Phloroglucintricarbonsäureäther



	Ber. für $C_{15}H_{18}O_9$	Gefunden
C	52.6	52.7 pCt.
H	5.2	5.6 »

Derselbe zeigte alle die vom Entdecker beschriebenen Eigenschaften, und wurde insbesondere auch durch Schmelzen mit Kali in Phloroglucin übergeführt, welches seinerseits wieder durch Schmelzpunkt und die charakteristischen Farbenreactionen als solches erkannt wurde.

Das Zinkalkyl wirkt also schliesslich nur Alkohol entziehend und condensirend, ganz ähnlich wie Natrium, indess schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur. Wie sich aber dort zuerst Natriummalonsäureäther bildet, so wird wohl auch hier in der ersten Phase, beim Zusammenbringen des Zinkalkyles mit dem Ester, wobei sich Aethan entwickelt, ein entsprechender Zinkalkyl-Malonsäureäther, z. B. $COOC_2H_5 \cdot CH(ZnCH_3) \cdot COOC_2H_5$ entstehen, von welchem sich alsdann 3 Mol.

¹⁾ Diese Berichte 18, S. 3457.

zum Benzolderivat condensiren. Das Verhalten des Acetessigäthers gegen Zinkäthyl, welches im Anschlusse hieran studirt wurde, bestätigt diese Auffassung. Wirkt dasselbe auch nicht so heftig auf diesen Aether ein, so erhält man doch nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ein ähnliches festes Product; dasselbe regenerirt aber beim Eintragen in Salzsäure Acetessigäther, ist daher wohl als Zinkäthyl-Acetessigäther aufzufassen: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{ZnCH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, und, gleich dem Natriumacetessigäther, nicht zu weiterer Condensation geneigt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

Nächste Sitzung: Montag, 22. November 1886, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.