

wurde. Der von anhängendem Oel befreite feste Körper schied sich aus seiner Eisessiglösung bei langsamer Verdunstung in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Kügelchen vom Schmelzpunkt 55—56° aus. Aus der Mutterlauge wurde eine ähnliche, niedriger schmelzende Substanz (bei 33—36°) isolirt, die wir aber nicht weiter untersuchten.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₆ Br ₂ S
Br	49.37	50.32 pCt.

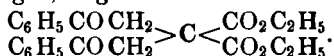
Der Brombestimmung zufolge ist die Verbindung ein nicht ganz reines, zweifach gebromtes Phenylthiophen.

657. W. Kues & C. Paal: Ueber zwei neue Diketonsäuren.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung über die zuerst von C. A. Bischoff dargestellte β -Benzoylisobornsteinsäure erwähnten wir¹⁾ kurz eines krystalinischen Nebenproductes, das bei der Verseifung der durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester entstandenen Verbindung ungelöst zurückbleibt. Dieses Nebenproduct besteht zum grössten Theil aus einem Diketonsäureester, welchem, wie die Untersuchung desselben ergab, folgende Constitution zukommt:



Wir bezeichnen denselben als Diphenacylmalonsäureester²⁾. Der Entstehungsvorgang dieses Körpers muss in der Weise gedeutet werden, dass bei der Einwirkung des Bromacetophenons auf dem Mononatriummalonsäureester eine theilweise Umsetzung in freien Malonsäureester und Dinatriummalonsäureester eintritt, mit welchem letzterem 2 Moleküle Bromacetophenon reagiren: $2\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$.

Dieselbe Beobachtung einer Umlagerung machten schon früher Bischoff und Rach³⁾, als sie *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester einwirken liessen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3323.

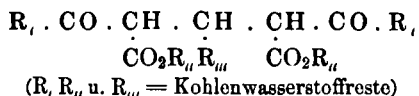
²⁾ W. Staedel giebt der Gruppe »C₆H₅COCH₂« den Namen »Phenacyl«.
Diese Berichte XVI, 25.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

Durch Verseifung erhielten wir aus dem Diphenacylmalonsäureester die freie Säure $(C_6H_5COCH_2)_2C(CO_2H)_2$ und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung die Diphenacylessigsäure $(C_6H_5COCH_2)CH.CO_2H$.

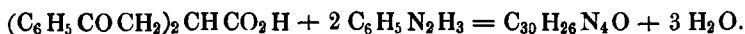
In diesen Säuren sind die beiden Carbonyle durch eine Kette von drei Kohlenstoffatomen mit einander verbunden.

Aehnliche Diketonsäuren resp. deren Ester, von der allgemeinen Formel:

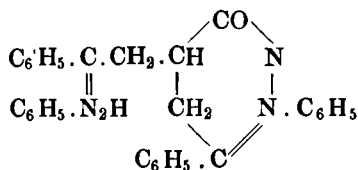


sind in neuester Zeit mehrfach bekannt geworden. So erhielten E. Buchner u. Th. Curtius¹⁾ durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Diazoessigäther den »Benzaldibenzoylessigäther«; A. Hantzsch²⁾ aus Benzaldehyd und Acetessigester den »Benzylidendiacetessigester« und F. Engelmann³⁾ aus Acetaldehyd und Benzoylessigäther den »Aethylidendibenzoylessigäther«.

Der Diphenacylmalonsäureester, dessen Ketonnatur sich nur wenig bemerkbar macht, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Die Diphenacylessigsäure hingegen liefert mit letzterem Reagens glatt eine Verbindung, die durch Eintritt zweier Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung dreier Moleküle Wasser entstanden ist:



Von W. Roser⁴⁾ und E. Fischer⁵⁾ sind solche anhydridartige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Ketonen mehrfach beobachtet worden. Nach der Annahme der genannten Forscher liegt diesen Verbindungen ein sechsgliedriger Ring, aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehend, zu Grunde. Unserer Substanz käme demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Structurformel zu:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2371.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2579.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 67.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 802.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1568 und Ann. Chem. Pharm. 236, 147.

Diphenacylmalonsäureäthylester.

Behandelt man das Einwirkungsproduct von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester mit verdünnter, wässriger Kalilösung, so geht der β -Benzoylisobornsteinsäureester unter Verseifung in Lösung, während eine öldurchtränkte, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe wird zur Entfernung des beigemengten öligen Körpers mit Alkohol behandelt und der ungelöste Rückstand in heissem Benzol gelöst. Auf Zusatz von Ligroin scheidet sich zuerst ein in geringer Menge vorhandener, violetter Farbstoff aus, der durch rasche Filtration beseitigt wird. Das Filtrat setzt nach einigem Stehen grosse Krystalle des Diketonsäureäthers ab. Wenn dieser fast vollständig auskrystallisirt ist, zeigen sich in der Flüssigkeit feine, weisse Nadeln eines nicht näher untersuchten bromhaltigen Körpers.

In diesem Zeitpunkte giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, die nochmals aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt werden.

Der neue Ester bildet grosse, wasserhelle, glasglänzende Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Er ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Aus Alkohol oder Essigsäure schießt er in langen, flachen, weissen Nadeln an. Die Substanz destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt und schmilzt bei 118—119°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{24}O_6$
C	69.93	69.69 pCt.
H	6.19	6.06 „

Beim kurzen Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Phenylhydrazin tritt keine Einwirkung ein. Bei längerem Kochen bilden sich harzige Producte. Erhitzt man die Componenten ohne Zusatz eines Lösungsmittels, so reagiren dieselben unter Wasserabspaltung energisch auf einander. Das Reactionsproduct konnte aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Auch Hydroxylamin ist ohne Einwirkung auf den Diphenacylmalonsäureester. Wässrige Alkalien verändern denselben ebenfalls nicht. Er verhält sich in dieser Hinsicht wie der Benzaldibenzoylessigester von Buchner und Curtius (loc. cit.).

Diphenacylmalonsäure.

Dieselbe entsteht aus ihrem Ester durch Verseifung mit alkoholischem Kali. Giebt man zu einer heissen, concentrirten, alkoholischen Kalilösung eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung des Esters, so erstarrt die Mischung sofort, indem sich das Kalisalz in Nadeln ausscheidet. Dasselbe wird zur Entfernung eines gelben Farbstoffs mit Alkohol-Aether gewaschen. Die wässrige Lösung des Salzes wird angesäuert und die Säure mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen

Lösung scheidet sich die Säure gewöhnlich zuerst ölig ab, erstarrt aber bald zu einer krystallinischen Masse. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Man erhält die neue Verbindung am besten krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung in Eisessig bei langsamer Verdunstung in der Kälte in fast farblosen, grossen Prismen.

Die Diphenacylmalonsäure schmilzt bei 134° unter Kohlensäure-
abspaltung.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6$
C	66.85	67.06 pCt.
H	5.01	4.70 »

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin. Die betreffende Verbindung wurde nicht näher untersucht.

Das Kalisalz scheidet sich, wie schon erwähnt, bei der Verseifung des Esters in weissen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch überschüssige Kalilauge, oder durch Alkohol-Aether in glänzenden, weissen Blättchen gefällt.

Das Silbersalz aus dem Kalisalz durch Umsetzung mit Silbernitrat in wässriger Lösung erhalten, stellt einen weissen, in heissem Wasser fast unlöslichen Niederschlag dar, der sich bei längerem Kochen schwärzt.

Diphenacylessigsäure.

Diphenacylmalonsäure wird in einem Kölbchen über freier Flamme so lange vorsichtig geschmolzen, als noch Kohlensäure entweicht. Die beim Erkalten glasartig erstarrende Masse wird in siedendem Benzol gelöst und mit wenig heissem Ligroïn versetzt. Sogleich beginnt die Abscheidung der Diphenacylessigsäure in zu Büscheln vereinigten, seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, nicht in Ligroïn lösen und bei 132 bis 133° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$
C	72.82	72.97 pCt.
H	5.52	5.40 »

Das Kalium- und Natriumsalz lösen sich leicht in Wasser und werden durch überschüssiges, freies Alkali daraus in öligen Tröpfchen gefällt, die sich nach kurzer Zeit in feine, weisse Nadeln verwandeln.

Das durch überschüssige Natronlauge gefällte Natriumsalz wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Bei langsamer Verdunstung scheidet es sich in zu Drusen vereinigten glänzenden Nadeln oder Spiessen aus:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}NaO_4$
Na	7.39	7.23 pCt.

Phenylhydrazinverbindung der Diphenacylessigsäure.

Behufs Darstellung dieses Körpers löst man die Diphenacylessigsäure in verdünnter Essigsäure, versetzt mit Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss und erhitzt die Lösung einige Zeit zum Sieden. Bald trübt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten setzt sich die neue Verbindung in krystallinisch werdenden Tropfen ab, die man in heissem, absolutem Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt die Phenylhydrazinverbindung in feinen, kugelig gruppirten, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 164—166°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, gänzlich unlöslich in Natronlauge oder Sodalösung auch beim Erhitzen. Verdünnte Salzsäure greift die Verbindung auch in der Wärme nicht an.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{26}N_4O$
N	12.32	12.22 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, und sollen die beiden Diketonsäuren vor allem auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und primäre Aminbasen geprüft werden.

658. Hans Thierfelder: Ueber die Glykuronsäure.

[Aus dem physiol. chem. Inst. in Strassburg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Bei meinen Untersuchungen über die Eigenschaften und wichtigsten Umwandlungsproducte der Glykuronsäure, die noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden, hat sich ergeben, dass das Brom, das Oxydationsmittel, mit Hülfe dessen Kiliani die Dextrose in Glykuronsäure überführte, die Glykuronsäure in Zuckersäure umwandelt. Das in Form stark lichtbrechender Kügelchen ausfallende, in Wasser schwerlösliche Kalksalz, sowie die Analyse desselben (gef. C 28.52, H 3.81, Ca 16.12; ber. C 29.03, H 3.23, Ca 16.1,) lassen die gebildete Säure als Zuckersäure erkennen.

Diese Reaction beweist die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker, sowie die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in derselben, bestätigt also von Schmiedeberg und Meyer früher ausgesprochene Vermuthungen.

Strassburg i. E., den 10. December 1886.