

bildet und der mit dem von J. Ginsberg¹⁾ beschriebenen identisch sein könnte.

Zu einer Lösung von 4 g Apiolsäure in 50 ccm Eisessig werden allmählich 100 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen gelassen. Es findet eine schwache Gasentwicklung statt, und nach etwa 5 Minuten wurde die rothbraune Lösung in Wasser gegossen. Beim wiederholten Umkrystallisiren der schwachgelbgefärbten Fällung aus Essigsäure ($d = 1.06$) wurden gelbe, lange, gestreifte, flache Nadeln erhalten, die bei 118° schmelzen und bei der Analyse Zahlen lieferten, die zu der Formel $C_8H_8N_2O_7$ führen würden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_7$
C	39.68	39.34 pCt.
H	3.35	3.28 »
N	11.29	11.48 »

Dieselben sind in Aether, Alkohol und Essigsäure löslich, unlöslich in Wasser und in den wässrigen Alkalien. Beim Erwärmen damit färben sie sich rothbraun.

Wir betrachten wie gesagt die Formeln $C_7H_7NO_5$ und $C_8H_8N_2O_7$ keineswegs für genügend erwiesen und werden uns ferner bemühen, durch Einhalten anderer Versuchsbedingungen die bei der Nitrirung des Apiolaldehyds und der Apiolsäure entstehenden Nitroverbindungen zu isoliren, da dieselben für die weitere Erkenntniß der Constitution des Apiols von Wichtigkeit zu sein scheinen.

Padova und Roma, 21. Juni 1888.

393. Rud. Fittig und Aug. Schloesser: Ueber die Condensation von Benzoylessigäther mit Bernsteinsäure.

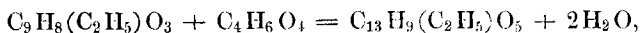
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Versuche, welche der Eine von uns mit Dr. Dietzel ausführte, haben ergeben, dass die Condensation von Acetessigäther und Brenzweinsäure genau in derselben Weise, wie die von Acetessigäther und Bernsteinsäure verläuft. Wir haben jetzt weiter untersucht, ob die Reaction auch noch in gleicher Weise stattfindet, wenn der Acetessigäther durch einen anderen Ketonsäureäther ersetzt wird und zu

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1192.

dem Zwecke Benzoylessigäther und bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf einander wirken lassen. Es findet durchaus der gleiche Process statt. Auch hier ist das Product eine einbasische Aethersäure von der empirischen Formel $C_{15}H_{14}O_5$:



welche in kurzen, in Wasser schwer löslichen Nadeln (Schmp. 112.5°) krystallisirt und von Barytwasser leicht in Alkohol und die der Methronsäure völlig analoge Phenylthronsäure $C_{13}H_{10}O_5$ gespalten wird.

Die Phenylthronsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in langen, seidartigen Nadeln (Schmp. 192—193°). Sie giebt den gleichen Diäthyläther (Schmp. 45.5°) wie die ursprüngliche Aethersäure und aus diesem lässt sich durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali die Aethersäure mit dem Schmelzpunkt 112.5° regeneriren.

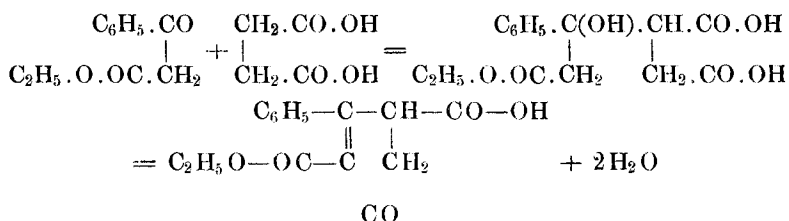
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sich die Phenylthronsäure genau so, wie die Methronsäure und die homologe Methylmethronsäure, in Kohlensäure und zwei Körper: eine einbasische, der Pyrotritorsäure entsprechende Säure, $C_{12}H_{10}O_3$ (lange Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich Schmp. 144—145°), die wir Phenuvinsäure nennen, und einen neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper, $C_{11}H_{10}O$ (dünne Nadeln oder, bei langsamer Krystallisation aus Alkohol, kurze farblose Säulen, Schmp. 39.5—40°).

Alle diese Verbindungen sind genau untersucht und Salze und Derivate davon dargestellt, auf welche wir hier nicht näher eingehen, weil die ganze nunmehr vorläufig abgeschlossene Untersuchung demnächst ausführlich in den Annalen publicirt werden soll. Erwähnen wollen wir aber noch, dass die Phenuvinsäure, wie schon der oberflächliche Vergleich zeigt, durchaus verschieden von der sogenannten Phenylmethylfurfurancarbonsäure von Paal¹⁾ ist, während der neutrale Körper zweifellos identisch mit dem von Paal aus dieser Säure erhaltenen, als Phenylmethylfurfuran beschriebenen Körper ist.

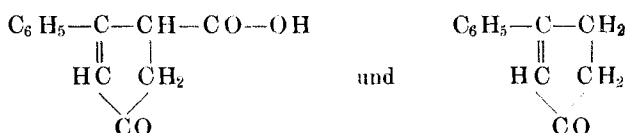
Man sieht, dass die Reaction zwischen β -Ketonsäureestern und zweibasischen Säuren eine allgemeine ist, man kann die Bernsteinsäure durch Brenzweinsäure, den Acetessigäther durch Benzoylessigäther ersetzen und immer erhält man völlig analoge Verbindungen. Diese Reaction aber ist ganz unverständlich, wenn man diese Körper mit Knorr und Paal als Furfuranverbindungen ansieht, während sie vollständig klar ist und auch Paal's Versuche sich in viel ungezwungenerer

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2762.

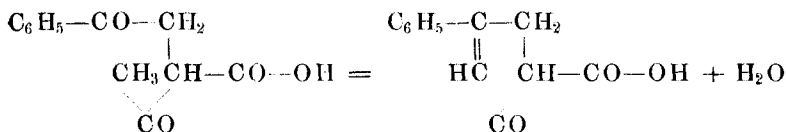
Weise, als es von ihm geschieht, erklären lassen, wenn man die Constitutionsformeln des Einen von uns annimmt. Man hat dann:



und daraus folgen für die Phenuvinsäure und den neutralen Körper die Formeln:



Die Reaction von Paal führt zu derselben Formel für den letzteren Körper. Unter dem Einfluss von Salzsäure erleidet die Acetophenonacetessigsäure dieselbe Condensation wie zwei getrennte Acetone-moleküle.



Man sieht, was der Versuch bestätigt, dass die beiden einbasischen Säuren verschieden, die aus beiden entstehenden neutralen Körper aber identisch sein müssen.

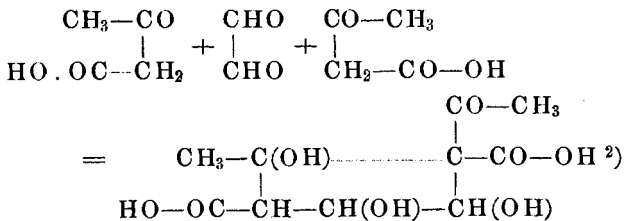
Es kommt aber noch eine gewichtige Thatsache hinzu, welche zu Gunsten unserer Erklärungsweise spricht. Polonowsky hat ganz kürzlich (*Ann. Chem. Pharm.* 246, 1) durch Condensation von Glyoxal mit Acetessigäther eine von ihm als Sylvancarbonsäure bezeichnete Säure erhalten. Jeder, der unbefangen und unbeeinflusst von theoretischen Speculationen nur die nackten Thatsachen in's Auge fasst, muss es für im höchsten Grade wahrscheinlich halten, dass diese Säure identisch mit der Methronsäure ist. Die Methronsäure schmilzt bei $204 - 205^\circ$ ¹⁾, die Sylvancarbonsäure bei 207° ; der saure Aethyläther der Methronsäure schmilzt bei $75.5 - 76^\circ$, der der Sylvan-

¹⁾ v. Eynern, Dissertation (Strassburg 1887), S. 11. In der kurzen vorläufigen Notiz in diesen Berichten ist der Schmelzpunkt zu 199° , also etwas zu niedrig angegeben.

carbonessigsäure bei 76°. Eine gleiche Uebereinstimmung zeigt sich in den sonstigen Eigenschaften. Sind diese beiden Säuren aber identisch, so ist die sogenannte Sylvancarbonensäure Pyrotritorsäure, denn die aus der Methronsäure entstehende Säure ist sicher identisch mit der Pyrotritorsäure. In der That sind die von Polonowsky angegebenen Verschiedenheiten äusserst minim¹⁾ und durch geringe Verunreinigungen zu erklären. Auch die Salze der Sylvancarbonensäure stimmen mit unseren Beobachtungen über die Salze der Pyrotritorsäure (aus Carbo-pyrotritorsäure und Methronsäure dargestellt) in Eigenschaften und Zusammensetzung überein, wenn man von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser im Silbersalz und $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser im Baryumsalz absieht, die von Polonowsky nicht direct bestimmt sind, sondern nur angenommen werden, weil die Analysen dann besser passen.

Wir halten es für zweifellos, dass ein sorgfältiger Vergleich die Identität dieser Körper ergeben wird. Dann aber fällt die gezwungene und schwerfällige Weise weg, wie Polonowsky die Entstehung von Körpern mit den von ihm angenommenen Constitutionsformeln erklärt; der Process ist leicht verständlich, analog den in hundert anderen Fällen beobachteten Condensationen und man kommt auch zu ganz anderen Formeln als denen, die Polonowsky, wie er glaubt, nach der Annahme des Einen von uns ableitet.

Ebenso wie Polonowsky nehmen wir an, dass das Glyoxal durch Aldolcondensation die beiden Moleküle Acetessigäther verbindet, gleichzeitig aber findet die gleiche Condensation zwischen den beiden Acetessigäthermolekülen statt und man hat:

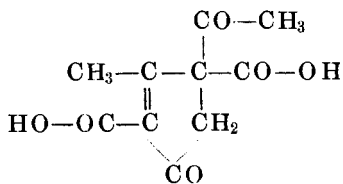


Aus dem Aether dieser Säure entsteht durch einfache Wasserabspaltung der Aether der sogenannten Sylvancarbonacetessigsäure von Polonowsky und daraus die Sylvancarbonessigsäure, wobei es dahingestellt

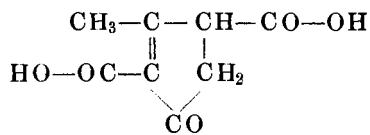
¹⁾ Die Reaction der Pyrotritorsäure von Böttinger ist richtig, aber sie muss, wenn es sich um einen Vergleich handelt, in der von Böttinger angegebenen und nicht in einer ganz anderen Weise, wie von Polonowsky gesehen, ausgeführt werden.

²⁾ Der Einfachheit wegen schreiben wir die Formeln der Säuren anstatt der der Aether.

bleiben möge, in welcher Phase der Reaction die Abspaltung des Acetyls stattfindet:



Sylvancarbonacetessigsäure



Sylvancarbonessigsäure

Die Sylvancarbonessigsäure hat danach dieselbe Constitutionformel, welche sich für die Methronsäure aus unseren Reactionen ergibt.

Es ist überraschend, wie einfach alle Prozesse verständlich werden, wenn man unsere Formeln zu Grunde legt, während die Ableitung von Furfuranformeln theilweise gar nicht, theilweise nur gezwungen, unter Annahme sehr unwahrscheinlicher Hypothesen möglich ist. Das spricht aber so sehr zu Gunsten der von dem Einen von uns entwickelten Ansicht, dass wir sie auch nach den neuesten Erörterungen von Paal (diese Berichte XX, 1076) für die richtige halten. Es ist ja bekannt, wie eigenthümlich sich CO und C(OH) in Ringen verhalten, und sollte nicht ein Theil des auffälligen Verhaltens dieser Körpergruppe auch erklärlich sein, wenn man, wie es in so manchen anderen Fällen, in Ermangelung eines besseren Verständnisses, jetzt allgemein geschieht, die Ringe



für identisch erklärt? Sollte nicht vielleicht die merkwürdige, von Paal schon beobachtete Thatsache, die wir bestätigen können, dass dass völlig reine, schön krystallisirte Phenyltetrylon (sogenanntes Phenylmethylfurfuran) selbst im Exsiccator schon nach wenigen Tagen sich verflüssigt, auf die wirkliche Existenz von zwei sogenannten tautomeren Formen hindeuten?

Strassburg, 23. Juni 1888.