

**398. Rudolph Fittig und Gordon Parker:
Ueber die Condensation von Ketonensäuren mit zweibasischen
Säuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 22. Juli.)

Die Versuche, über welche vor kurzem in Liebig's Annalen (Bd. 250, 166) ausführlich berichtet worden ist, liefern den Beweis, dass die β -Ketonensäuren sich mit zweibasischen Säuren leicht unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigen. Es war interessant auch das Verhalten von α -Ketonensäuren kennen zu lernen. Wir haben deshalb in der letzten Zeit auch die Brenztraubensäure in den Kreis der Untersuchung hineingezogen und dabei hat sich das interessante Resultat ergeben, dass die Reaction in ganz analoger Weise wie mit den Estern der β -Ketonensäuren verläuft.

Ein Gemisch von gleichen Molekülen Brenztraubensäure, trockenem bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid reagirt schon bei 70—80°, ohne dass erhebliche Färbung eintritt; erwärmt man darauf weiter im siedenden Wasserbad, so färbt sich die Masse stark und nach einiger Zeit beginnt eine Entwicklung von Kohlensäure. Wir haben, um zunächst das Endproduct unter diesen Versuchsbedingungen zu gewinnen, so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte, dann die Masse mit viel Wasser versetzt und im Dampfstrom destillirt. Mit dem Wasser verflüchtigte sich, ausser der Essigsäure, in reichlicher Menge eine feste, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure, die ohne Mühe aus dem Destillate abgeschieden und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten werden konnte. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr grossen, dünnen, völlig farblosen und durchsichtigen Tafeln, die bei 94° schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind, und einen starken, sehr charakteristischen Geruch besitzen.

Die Analyse ergab für diese Säure die Formel $C_6H_6O_3$. Sie ist also das nächst niedrige Homologe der Uvinsäure (Pyrotritarensäure) und darauf weisen auch alle ihre Eigenschaften hin. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das erste Product der Reaction die zweibasische Säure $C_7H_6O_5$ ist. Wir haben diese bis jetzt nicht isolirt, aber wir glauben, dass ihre Darstellung ohne alle Mühe gelingen wird, da ja während der Einwirkung der Beginn der Kohlensäureentwicklung scharf zu beobachten ist. Die Reaction ist also offenbar der zwischen Acetessigsäure und Bernsteinsäure völlig analog:

und bei dieser niedrigen Temperatur doch wohl tiefgreifende Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Wir werden diese Beobachtungen selbstverständlich eingehend verfolgen und versprechen uns von dem Studium dieser einfachen, so glatt entstehenden Verbindungen manche Aufklärung über die Körper der Uvinsäure- (Pyrotritarensäure-) Gruppe.

In der citirten ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen habe ich S. 175 die Vermuthung ausgesprochen, dass die von uns aus Benzoylessigester und Bernsteinsäure erhaltene Phenuvinsäure auch aus dem Acetylbenzoylessigester nach Paal entstehen werde. Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass diese Vermuthung sich als richtig herausgestellt hat. Der aus Natriumbenzoylessigester und Monochloraceton dargestellte Ester liefert nach den Versuchen des Hrn. A. Colfax eine einbasische Säure, die in jeder Beziehung sich als identisch mit der Phenuvinsäure erwies. Die Ausbeute davon aber war eine recht geringe. F.

Strassburg, den 19. Juli 1889.

394. S. Levy und A. Curchod: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.)

(Eingegangen am 12. August.)

Die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Dr. A. Andreocci¹⁾ vor etwa einem Jahre ausgeführten Untersuchungen »Ueber das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Phosphorpentachlorid« hatten eine in weissen Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 272—275° kennen gelehrt, welche von uns als *p*-Dichlordihydroterephthalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, angesprochen und in ihren Eigenschaften und Salzen, sowie in ihren Beziehungen zur *p*-Dichlorterephthalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, eingehend studirt worden ist. Schon in der ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die in Rede stehende *p*-Dichlordihydroterephthalsäure nicht das einzige, bei der Behandlung des Succinylobernsteinsäureesters mit Phosphorpentachlorid auftretende Product sei, vielmehr entsteht dabei noch, wie neuerdings

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1463 und 1959.