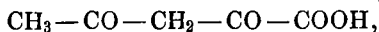


581. L. Claisen: Umwandlung des Acetonoxaläthers  
in symmetrische Oxytoluylsäure.

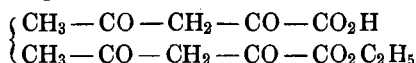
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften  
zu München.]

(Eingegangen am 18. December.)

Schon vor längerer Zeit habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass Aceton und Oxaläther sich bei Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat leicht und glatt zu dem Natriumsalz des Acetonoxaläthers verbinden. Einige Versuche, welche ich damals in Gemeinschaft mit Hrn. Stylos anstellte, um den Aether in die freie Acetonoxalsäure,



überzuführen, blieben erfolglos; erst neuerdings ist es Hrn. Theobald gelungen, diese Säure auf einem Umwege aus dem Aether darzustellen. Dagegen wurde schon in der ersten Mittheilung eine schön krystallisirende, bei 90° schmelzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure erwähnt, welche sich ausserordentlich leicht aus dem rohen Natriumacetonoxaläther gewinnen lässt<sup>2)</sup>. Diese Säure, für welche schon Hr. Stylos die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  ermittelt hatte, ist nun von Hrn. Tingle eingehender untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass dieselbe die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$  besitzt. Weiter hat sich ergeben, dass aus dem Natriumsalz des Acetonoxalmethyläthers eine andere, aber in ihrem Verhalten ganz analoge Säure entsteht, welcher die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_8$  zukommt. Beide Säuren müssen demnach als additionelle Verbindungen betrachtet werden, in denen 1 Molekül Acetonoxalsäure mit 1 Molekül des Aethyl- resp. Methyläthers auf irgend eine Weise verkettet ist, z. B.:

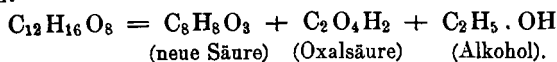


Um Aufschluss über die Constitution dieser Säuren zu erhalten, wurden zunächst einige Salze dargestellt, deren Zusammensetzung zeigte, dass beide Säuren einbasisch sind. Die Lösungen der neutralen Alkali- und Baryumsalze sind fast farblos, werden aber durch überschüssiges Alkali oder Barytwasser schön und intensiv goldgelb bis orange gelb gefärbt, jedenfalls durch Bildung basischer Salze. Wenn man eine solche Lösung der Säuren in überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt, so fällt reichlich oxalsaures Baryum aus und die Lösung enthält nun das Salz einer neuen, bei 207—208° schmelzenden Säure, welche sich nach genügendem Einengen durch Zusatz von Salz-

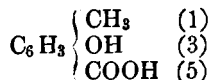
1) L. Claisen und N. Stylos, diese Berichte XX, 2188.

2) Bei einer vor Kurzem wiederholten Darstellung konnten aus 500 g Oxaläther etwa 400 g dieser Säure gewonnen werden.

säure abscheiden lässt. Diese neue Säure hat die Zusammensetzung  $C_8H_8O_3$ ; sie ist also aus der Aethyläthersäure in folgender Weise entstanden:

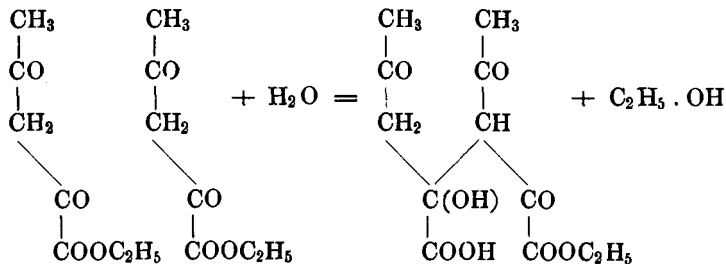


Hr. Miller hat nun diese neue Säure eingehender untersucht und durch einen sorgfältigen Vergleich festgestellt, dass dieselbe identisch ist mit der von Jacobsen<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellten symmetrischen Oxytoluylsäure:

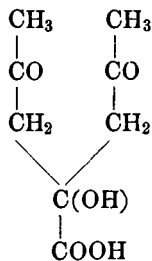


Durch Destillation mit Kalk geht sie glatt in das flüssige Metacresol über. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der berechneten Menge, so dass sich auf diesem synthetischen Wege die Säure sehr viel leichter und bequemer darstellen lässt als nach dem Jacobsen'schen Verfahren.

Die Umwandlung des Acetonoxaläthers in Oxytoluylsäure muss durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden. Zwei Moleküle des Aethers verbinden sich aldolartig zu Diacetondioxaläther, während gleichzeitig eine der beiden Carboxäthylgruppen verseift wird.

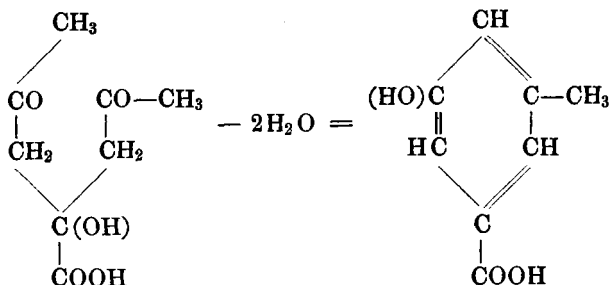


Aus dieser Aethersäure wird durch das Erwärmen mit Barythydrat Oxalsäure abgespalten und intermediär Diacetonoxytoluylsäure gebildet:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2357.

Letztere verliert 2 Moleküle Wasser und schliesst sich ringförmig zu der symmetrischen Methoxybenzoësäure:



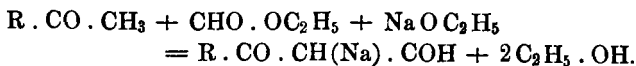
Die symmetrische Oxytoluylsäure ist namentlich deshalb von Interesse, weil sie nach den Untersuchungen von Niementowski und Kostanecki<sup>1)</sup> in naher Beziehung zu dem Farbstoff der Cochenille steht; durch Nitrirung wird sie in dieselbe Nitrococcussäure verwandelt, welche aus der Cochenille durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht. Ferner haben die eben genannten Chemiker gezeigt, dass die symmetrische Oxytoluylsäure durch Schwefelsäure fast quantitativ in Dimethylanthrarufin übergeht, so dass man nun im Stande ist, vom Aceton und Oxaläther aus durch glatt und übersichtlich verlaufende Reactionen bis zu Körpern der Anthracenreihe zu gelangen.

## 582. L. Claisen und L. Meyerowitz: Ueber einige Ketoaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. December.)

Ketoaldehyde von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  können, wie vor einiger Zeit<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, leicht aus den Methylketonen,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , erhalten werden, indem man auf letztere bei Gegenwart von Natriumäthylat Ameisenäther einwirken lässt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 253, 255.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2191; XXI, 1135, 1144; XXII, 533.