

104. J. Bredt: Ueber die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Benzalmalonsäureester.

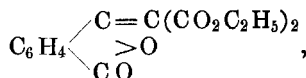
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

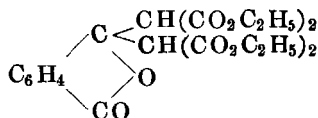
Eine kürzlich von K. Auwers¹⁾ veröffentlichte vorläufige Mittheilung über die Anlagerung von Natriummalonsäureester an ungesättigte Säuren giebt mir Veranlassung, schon jetzt über noch nicht abgeschlossene Versuche zu berichten, welche ich von demselben Gedanken ausgehend in ähnlicher Richtung angestellt hatte.

J. Wislicenus zeigte im Jahre 1887 in seiner ausführlichen Untersuchung: »Ueber die Producte der Einwirkung von Phtalylchlorür auf Natriummalonsäureester«,

dass der bei dieser Reaction gewonnene Phtalylmalonsäureester,



noch ein zweites Molekül Natriummalonsäureester aufnimmt und damit eine additionelle Verbindung eingeht. Wislicenus hat den Beweis geliefert, dass hier ein Tetraäthylester von der Constitution:



in Gestalt seiner Dinatriumverbindung neben einem isomeren Ester erhalten wird.

Es war zu erwarten, dass man an Stelle des Phtalylmalonsäureesters auch die von Claisen dargestellten, einfacher constituirten Condensationsproducte des Malonsäureesters mit Aldehyden von der allgemeinen Formel:

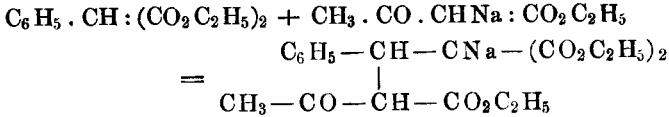


zu analogen Reactionen verwenden könnte.

Wenn es dann gelang, an Stelle des Natriummalonsäureesters den Natriumacetessigester in diese ungesättigten Verbindungen einzuführen, so war hiermit möglicher Weise eine allgemeine Darstellungsmethode für δ -Ketonsäuren gegeben, deren Reduction zu den entsprechenden δ -Lactonen führen musste. In dieser Absicht liess ich auf Benzalmalonsäureester Natriumacetessigester in der Kälte einwirken.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 307.

Es zeigte sich jedoch, dass die Vereinigung nicht durch einfaches Zusammentreten der Componenten erfolgte, nach dem Schema:



Denn die entstandene Verbindung besass weder die erwartete Zusammensetzung noch die vorausgesetzten Eigenschaften. Die Elementaranalyse lehrte vielmehr, dass bei der Reaction ein Molekül Alkohol ausgetreten war und das Product zeigte das Verhalten einer starken einbasischen Säure und nicht eines Trimethylesters.

Zur Darstellung wurde Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzalmalonsäureester versetzt und Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach längerem Stehen schied sich ein krystallinisches Natriumsalz ab, dessen Menge ca. 13 g betrug, bei Anwendung von 11 g Benzalmalonsäureester.

Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ergab die Natriumbestimmung dieses Salzes folgende Zahlen:¹)

I. 0.2442 g Natriumsalz lieferten 0.0479 g Natriumsulfat.
II. 0.3707 g » » 0.0714 g »

| Ber. für C ₁₈ H ₁₉ O ₆ Na | | Gefunden | |
|--|------|----------|-----------|
| | | I. | II. |
| Na | 6.49 | 6.31 | 6.23 pCt. |

Das aus dem Natriumsalz dargestellte Silbersalz zeigte folgenden Silbergehalt:

I. 0.2762 g Silbersalz lieferten 0.0682 g Silber.
II. 0.2410 g » » 0.0600 g »

| Ber. für C ₁₈ H ₁₉ O ₆ Ag | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| Ag | 24.60 | 24.70 | 24.89 pCt. |

Das Natriumsalz wird in wässriger Lösung durch Kohlensäure nicht zerlegt, erst stärkere Mineralsäuren scheiden die freie Säure ab.

In kaltem Wasser ist dieselbe fast unlöslich, in heissem sehr wenig löslich, in absolutem Alkohol löst sie sich beim Erwärmen leicht auf und krystallisirt beim Erkalten in compacten Krystalldrusen wieder aus. Die Krystalle schmelzen bei 155° unter Zersetzung, die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2250 g Substanz lieferten 0.5347 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.
II. 0.1982 g » » 0.4719 g » » 0.1101 g »

¹) Nachfolgende Analysen wurden von Hrn Dr. Reuter ausgeführt.

| | Ber. für C ₁₈ H ₃₀ O ₆ | Gefunden | |
|---|---|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 65.06 | 64.80 | 64.93 pCt. |
| H | 6.02 | 6.14 | 6.17 « |

Ich unterlasse es, meine Ansichten über die Constitution dieser Säure und den Reactionsmechanismus bei ihrer Bildung zu äussern, bis die weitere Untersuchung eine endgültige Entscheidung darüber herbeigeführt hat.

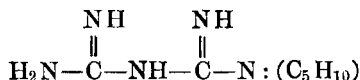
105. Eug. Bamberger: Ueber Piperylbiguanid.

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

(Eingegangen am 23. Februar.)

Wie ich soeben aus einem Referat der Chemiker-Zeitung ersehe, hat Hr. Emich durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Diäthylamin und Diphenylamin diäthylirtes resp. diphenylirtes Biguanid dargestellt.

Ich habe vor etwa einem Jahre die Beobachtung gemacht, dass sich Dicyandiamid schon bei Zimmertemperatur unter geeigneten Bedingungen mit Piperidin zu einer schön krystallisirenden Base verbinden lässt, welcher die Constitutionsformel



zukommt. Dieselbe ist durch eine in prächtigen, rosenrothen Nadeln krystallisirende Kupferverbindung charakterisirt.

Nähere Angaben über diese Substanzen, welche für die Constitutionsfrage des Dicyandiamids von Bedeutung sind, werde ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Seeberger nachfolgen lassen.

München, 21. Februar 1891.