

dihydrobenzole erhalten, deren Kenntniss für die Lehre von den Terpenen von Wichtigkeit sein dürfte.

Endlich habe ich in Bezug auf meine Arbeiten über die hydrirten Benzolcarbonsäuren zu bemerken, dass Hr. Villiger auf meine Veranlassung die Reductionsproducte der Isophtalsäure untersucht und gefunden hat, dass die Hexahydroisophtalsäure identisch mit der von Perkin¹⁾ durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureäthers erhaltenen Säure ist. Hierdurch finden die schönen synthetischen Untersuchungen des Letzteren eine glänzende Bestätigung.

Durch diese vorläufige Mittheilung über die von mir mit Unterstützung des Hrn. Dr. Rupe in Angriff genommenen Untersuchungsgebiete möchte ich mir das Recht der ungestörten weiteren Bearbeitung derselben wahren.

153. H. v. Pechmann: Ueber die Constitution des Acetessigäthers und des sogenannten Formylessigäthers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. März.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den Acetessigäther ist die Constitution dieser Verbindung nicht einwandfrei festgestellt. Ich würde nicht wagen, die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand zu vermehren, wenn ich nicht glaubte, auf einige neue Gesichtspunkte für die Beurtheilung der Constitution des Acetessigäthers aufmerksam machen zu können.

Seit einem Jahrzehnt sind es vor Allem zwei Ansichten, welche die Discussion über die vorliegende Frage beherrschen. Nach der Meinung der Einen ist der Acetessigäther ein Keton, welches nach der von Frankland und Duppa aufgestellten Formel $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ zusammengesetzt ist; nach den Anderen ist er eine Hydroxylverbindung, wie es die von Geuther vorgeschlagene Formel $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, welche kürzlich in Nef²⁾ einen warmen Vertheidiger gefunden hat, veranschaulicht.

Der Grund der Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln herbeizuführen, scheint

¹⁾ Journ. of the chem. soc. 1891, pag. 798.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 52.

mir hauptsächlich darin zu liegen, dass man die Constitution des Acetessigäthers meist lediglich durch das Studium des Acetessigäthers selbst aufzuklären versucht hat, während, wie ich glaube, ein vergleichendes Studium des Acetessigäthers und des ihm nahestehenden sogenannten Formylessigäthers leicht zu der gewünschten Entscheidung führt.

Der Anstoss zu der nachfolgenden Untersuchung wurde durch die Beobachtung gegeben, dass ein Abkömmling der Cumalinsäure, welcher gemäss seiner Entstehung für einen substituirtten Formylessigäther, $\text{COH.CHX.COOC}_2\text{H}_5$, gehalten wurde, mit grosser Leichtigkeit nach der Schotten-Baumann'schen Methode in alkalischer Lösung benzoylirt werden konnte. Diese Wahrnehmung führte dazu, zunächst den von W. Wislicenus entdeckten Formylessigäther selbst und dann auch den Acetessigäther in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid zu behandeln.

Es zeigte sich sofort, dass beide Aether unter den genannten Bedingungen den Benzoylrest aufnehmen: Sie unterscheiden sich aber in folgenden Punkten:

1. Der Acetessigäther vermag sowohl einen als zwei, der Formylessigäther dagegen nur einen Säurerest zu binden.

2. Der Acetessigäther zeigt nach dem Eintritt des ersten Benzoyls noch die Eigenschaften der Muttersubstanz, insofern er dann noch die Natur einer Säure besitzt, und verliert dieselben erst durch den Eintritt des zweiten Säureradicals. Der Formylessigäther dagegen büsst seinen sauren Charakter schon durch den Eintritt eines einzigen Säurerestes ein. Daraus folgt, dass der Acetessigäther zwei saure, durch Säurereste substituierbare Wasserstoffe, der Formylessigäther dagegen nur ein solches Wasserstoffatom enthält.

3. In den Acetessigäther tritt der Benzoylrest unter Kohlenstoffbindung ein, was daraus hervorgeht, dass die bekannten Benzoyl- und Dibenzoylacetessigäther entstehen.¹⁾ Der Formylessigäther liefert dagegen ein Benzoat, indem, was weiter unten bewiesen wird, der Säurerest an die Stelle eines Hydroxylwasserstoffes tritt, also mit Sauerstoff verbunden ist.

Wie Benzoylchlorid verhalten sich Essigsäureanhydrid und Chlorameisenäther.¹⁾

Nachdem festgestellt war, dass Formyl- und Acetylessigäther unter den angeführten Bedingungen ein ganz verschiedenes Verhalten an den Tag legen, war es nothwendig, den bisher wenig bekannten Formylessigäther etwas näher kennen zu lernen. Diese Untersuchung hat bestätigt, was nach dem Angeführten voraussusehen war, dass

¹⁾ Vergl. die vorletzte Mittheilung, diese Berichte XXV, 410.

nämlich Acetessigäther und Formylessigäther Verbindungen von ganz verschiedener Constitution sind.

Der sogenannte Formylessigäther besitzt nicht die ihm von W. Wislicenus¹⁾ ertheilte Formel $\text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, sondern enthält eine Hydroxylgruppe und ist nichts Anderes als β -Oxyacrylsäureäther $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, — eine Folgerung, zu welcher übrigens Claisen²⁾ auf anderem Wege auch gekommen ist. Der Acetessigäther ist dagegen sowohl in freiem Zustande als in seinen Salzen das Keton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, in den letzteren ist das Metall an Kohlenstoff gebunden; er kann keine Hydroxylgruppe enthalten, auch nicht in alkalischer Lösung, weil er sich sonst wie der hydroxylhaltige Formylessigäther verhalten müsste.

Das Vorstehende wird theils durch das schon geschilderte Verhalten der beiden Verbindungen gegen Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, theils durch folgende Wahrnehmungen bestätigt:

1. Wenn der Formylessigäther eine Hydroxylgruppe enthält, so muss er direct benzoylirt oder acetylirt werden können, eine Eigenschaft, welche der Acetessigäther bekanntlich nicht besitzt. Der Versuch misslang zwar bei dem Formylessigäther selbst, aber zweifellos nur deshalb, weil dieser Aether dabei zu Trimesinsäureäther condensirt wird — eine Umwandlung, welche ja sogar in Abwesenheit von Substanzen, die wasserentziehend wirken können, mit der grössten Leichtigkeit stattfindet. Derivate des Formylessigäthers aber wie Formylpropionsäureäther, $\text{CHOH}=\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, oder Formylphenylessigäther, $\text{CHOH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welche nach W. Wislicenus³⁾ eine derartige Condensation nicht erleiden können, lassen sich durch Essigsäureanhydrid ohne weiteres acetyliren. Aus Formylpropionsäureäther erhält man das Acetat, $\text{CHO}(\text{COCH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aus Formylphenylessigäther nach einer älteren, vorläufigen Mittheilung von Claisen⁴⁾ eine analog zusammengesetzte Acetylverbindung.

2. Die in der neuen Formel des Formylessigäthers postulierte doppelte Kohlenstoffbindung folgt aus seiner Fähigkeit Brom zu addiren, was der Acetessigäther bekanntlich nicht im Stande ist. Der Versuch wurde nicht an der Verbindung selbst, sondern am Benzoat und Acetat ausgeführt; letzteres führte zu dem Dibromid $\text{CH}_3\text{COOCHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

3. Formylessigäther liefert mit Anilin Anilidoacrylsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, mit *p*-Toluidin $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Dieselben Verbindungen entstehen einerseits aus

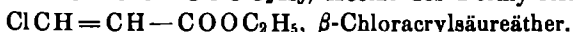
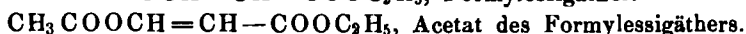
¹⁾ Diese Berichte XX, 2930.

²⁾ Sitzungsber. d. K. Bayer. Akademie der Wissenschaften 20, 464.

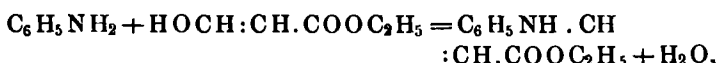
³⁾ a. a. O.

⁴⁾ a. a. O.

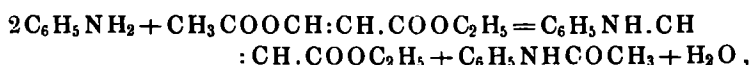
Säureäthern des Formylessigäthers, andererseits aus β -Chloracrylsäureäther, was selbstverständlich erscheint, wenn man die folgenden Formeln betrachtet:



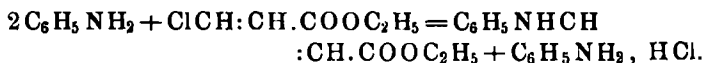
Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen; für Formylessigäther:



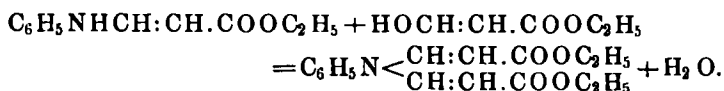
für das Acetat:



für Chloracrylsäureäther:



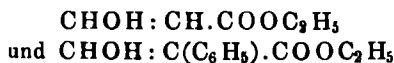
Das entstehende Anilinderivat muss die angeführte Zusammensetzung ferner auch deshalb besitzen, weil es ein zweites Formylessigäthermolekül aufzunehmen vermag unter Bildung eines Anilido-diacrylsäureäthers nach der Gleichung:



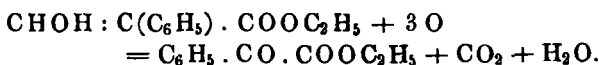
Dieselbe Verbindung entsteht aus β -Chloracrylsäureäther. Statt des angeführten Anilinderivates wurde indessen die analoge *p*-Toluidinverbindung dargestellt und studirt, weil sie leichter krystallisirt.

4. Wenn der Formylessigäther ein Aldehyd wäre, so müsste er zu der entsprechenden Säure, d. h. zu Malonsäure, oxydirt werden können. Dies gelang aber weder mit Salpetersäure, noch mit ammoniakalischer Silberlösung, noch mit Permanganat; statt dessen entsteht Glyoxylsäure.

Da es Schwierigkeiten machte, diese Säure zu fassen, wurde der Versuch auch mit Formylphenylessigsäureäther ausgeführt, welcher dabei nicht zu Phenylmalonsäure sondern quantitativ zu Benzoylameisensäure oxydirt wird. Dies erscheint selbstverständlich, wenn man den genannten Verbindungen die Formeln:



beilegt, wobei dann einfach Spaltung an der doppelten Bindung stattfindet:



Dieses Verhalten steht in Uebereinstimmung mit der von Claisen¹⁾ nachgewiesenen Thatsache, dass der sog. Formylcampher, welcher ebenfalls keine Aldehyd-, sondern eine Oxymethylengruppe enthält, bei der Oxydation nicht Camphocarbonsäure sondern Campherchinon liefert.

Nachdem gezeigt worden ist, dass der Formylessigäther als β -Oxyacrylsäureäther betrachtet werden muss, ferner dass er in seinem chemischen Verhalten gänzlich vom Acetessigäther abweicht, kann die Geuther'sche Hydroxylformel des Acetessigäthers nicht mehr aufrecht erhalten werden, womit auch die sich darauf beziehenden Ausführungen Nef's widerlegt sind. Dann muss aber der Acetessigäther die bekannte Ketonformel besitzen — ein Schluss, zu welchem kürzlich auch Brühl²⁾ auf physikalischem Wege gekommen ist. Dagegen kann man sich der Ansicht Nef's, dass bei dem Acetessigäther Tautomerie nicht stattfindet, wohl anschliessen — nicht aber, weil diese Erscheinung überhaupt geleugnet werden soll, sondern weil die Reactionen des Acetessigäthers, darunter auch die von Nef nachgewiesene Bildung des symmetrischen Hydrazins mittelst Phenylhydrazin, auch mit Zugrundelegung der Ketonformel allein und ohne Zuhülfenahme einer Umlagerung verständlich erscheinen, was nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Die Resultate über die Constitution der angeführten sogenannten Formylverbindungen bestätigen die Schlüsse, welche Claisen aus seinen schönen Untersuchungen über den Formylcampher und die β -Ketoaldehyde gezogen hat, dass nämlich Verbindungen, welche aus Acetaldehyd durch Eintritt von Säureradicalen in die Methylgruppe entstanden gedacht werden können, nicht mehr als Aldehyde sondern als Vinylalkohole zu betrachten sind. Die Erlenmeyer'sche Regel verliert dadurch ihre Allgemeingültigkeit. Die in offenen Ketten mit doppelt gebundenem Kohlenstoff verbundene Hydroxylgruppe besitzt nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen schwach sauren Charakter wie die Phenole, was aus der Alkalilöslichkeit jener Verbindungen und ihrer Fähigkeit beständige Salze zu bilden hervorgeht — eine Eigenschaft, welche nach den Beobachtungen von Poleck und Thümmel³⁾ auch die Muttersubstanz dieser ungesättigten Alkohole, der Vinylalkohol selbst, zu besitzen scheint.

1) a. a. O. Seite 460.

2) Diese Berichte XXV, 366.

3) Diese Berichte XXII, 2863.

Experimentelles.

I. Versuche mit Acetessigäther.

Acetessigäther, Natronlauge und Benzoylchlorid.

20 g Acetessigäther wurden in 80 ccm Wasser und 35 ccm 15procentiger Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser sieben Mal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg nicht über 25°; während der Operation, welche etwa 1 Stunde dauerte, schied sich ein Oel ab, dessen Menge allmählich zunahm. Es wurde stets Sorge getragen, dass in der Flüssigkeit namentlich auch nach Beendigung der Operation freies Alkali vorhanden war. Vier solcher Portionen wurden vereinigt und drei Mal mit Aether extrahirt, welcher den gebildeten Dibenzoylacetessigäther, dessen Gewicht roh 35.5 g betrug, aufnahm. Die alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, bis sie Curcumapapier nicht mehr bräunte, und das mittlerweile ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die ätherischen Auszüge gaben durch fünfmaliges Schütteln mit Sodalösung an dieselbe den gebildeten Benzoylacetessigäther (39 g) ab, während eine geringe Menge Acetessigäther im Aether zurückbleibt. Als Darstellungsmethode bietet das Verfahren keine Vortheile.

Dibenzoylacetessigäther. Die ätherische Lösung des Rohproductes wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, so lange sie durch Eisenchlorid roth gefärbt wurde, und scharf getrocknet. Der nach der Entfernung des Aethers hinterbleibende Syrup, welcher auch im Vacuum nicht destillirt werden kann, wurde im Vacuum bei 100° getrocknet und analysirt.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_5$	Gefunden
C 71.0	70.7 pCt.
H 5.3	5.2 „

Farbloser, alkaliunlöslicher Syrup, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Dibenzoylacetessigäther wird nach Nef¹⁾ durch Phenylhydrazin gespalten unter Bildung von Benzoylphenylhydrazin, Benzoëssäure und Acetessigäther. Zur Identificirung wurde das Product nach den Angaben Nef's mit Phenylhydrazin behandelt und lieferte ebenfalls Benzoylphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 169° und Benzoëssäure. Statt Acetessigäther, welchen auch Nef in diesem Falle nicht identificiren konnte, war ein krystallisirender, nicht näher untersuchter Körper entstanden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 101.

Benzoylacetessigäther. Der aus seiner Lösung in Soda (s. O.) durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether gewonnene Benzoylacetessigäther kann durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt werden, worüber sich in der Literatur¹⁾ keine Angabe findet. Bei 50 mm ging die Hauptmenge bei 202° über.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gefunden
C 66.7	66.7 pCt.
H 6.0	6.0 »

Der Körper zeigt alle Eigenschaften des Benzoylacetessigäthers. Er ist eine starke Säure, löst sich in fixen und kohlen sauren Alkalien, wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und liefert ein prächtiges Kupfersalz, welches man beim Schütteln mit Kupferacetat leicht als hellblaues Krystallpulver erhält. Aus kochendem Benzol krystallisirt es in schön blauen Nadeln, welche bei 224° schmelzen. James' Angabe, wonach der Schmelzpunkt bei 180—190° liegt, ist irrthümlich. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Ber. für $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu$	Gefunden
Cu 11.9	12.1 pCt.

Zum Identitätsbeweis wurde der Aether endlich noch nach E. Fischer und Bülow durch Kochen mit Wasser und Destillation im Wasserdampfstrom in Benzoylacetone vom Schmelzpunkt 58 bis 59° verwandelt, welches auch die charakteristische bordeauxrothe Eisenreaction gab.

Acetessigäther, Natronlauge und Essigsäureanhydrid.

Lässt man Essigsäureanhydrid auf eine stets alkalisch gehaltene Lösung von Acetessigäther einwirken, so tritt die Acetylgruppe in die Methylengruppe des letzteren einmal oder zweimal ein und das Reactionsproduct enthält gleichzeitig unveränderten Acetessigäther, Diacetyl- und Triacetylessigäther, deren Mengenverhältnisse nach den Bedingungen variiren. Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt.

Zu 26 g Acetessigäther in 80 ccm Wasser und 50 ccm 15procentiger Natronlauge tropften unter Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Schütteln aus einer Bürette allmählig 55 ccm Essigsäureanhydrid, gleichzeitig wurden nach je 5 ccm Anhydrid immer 25 ccm Natronlauge hinzugefügt. Als zuletzt der Geruch nach Essigsäureanhydrid verschwunden war, wurden noch 50 ccm Natronlauge hinzugefügt und der aufschwimmende Triacetylessigäther durch vier-

¹⁾ Bonné, Ann. Chem. Pharm. 187, 1. James, daselbst 226, 220. E. Fischer und Bülow, diese Berichte XVIII, 2131. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 99.

maliges Schütteln mit Aether entfernt. Die alkalische Flüssigkeit wurde wie oben mit Kohlensäure angesäuert, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und dem ätherischen Auszug durch Schütteln mit Sodalösung der Diacetylessigäther entzogen, während der unveränderte Acetessigäther zurückblieb.

An Triacetylessigäther wurden 8 g gewonnen, welche nach der Reinigung durch Waschen mit Alkali und Destillation die von Nef¹⁾ beschriebenen Eigenschaften dieser Verbindung besaßen. Der erhaltene Diacetylessigäther (roh 9 g) war identisch mit der aus Natriumacetessigäther und Acetylchlorid dargestellten Verbindung; die schön krystallisirte blaue Kupferverbindung schmilzt, wie auch James²⁾ findet, bei 148°.

Als Darstellungsmethode bietet das beschriebene Verfahren keine Vortheile. Triacetylessigäther kann auch durch Erwärmen von Natriumacetessigäther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad dargestellt werden, doch dürfte die Nef'sche Methode aus Kupferacetessigäther und Acetylchlorid zweckmässiger sein.

Acetessigäther, Natronlauge und Chlorameisenäther.

Als eine alkalische Lösung von Acetessigäther (26 g) unter den oben angegebenen Bedingungen mit Chlorameisensäureäther (75 g) behandelt wurde, konnten aus dem Reactionsproduct drei Verbindungen isolirt werden: Eine indifferente Substanz, deren Menge roh 20 g betrug, und welche vermuthlich der Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers ist; Spuren eines sodalöslichen Körpers (Acetylmalonsäureäther) und unveränderter Acetessigäther.

So unvollständig die vorstehenden Versuche auch sind, so beweisen sie doch, dass die angegebene Methode zur Darstellung acylsubstituirtter β -Diketoverbindungen brauchbar ist.

II. Versuche mit Formylessigäther (β -Oxyacrylsäureäther).

Als Material für die nachfolgend beschriebenen Versuche diente die Natriumverbindung des Formylessigäthers, welche nach dem von W. Wislicenus³⁾ beschriebenen Verfahren in beliebigen Quantitäten aus Ameisenäther, Essigäther und Natriumdraht dargestellt werden kann. Die Reaction ist nach 48 Stunden in der Kälte vollendet. Das über Flanell und Papier abgesaugte Natriumsalz wurde auf Thontellern getrocknet, zerrieben und zur Reinigung nochmals mit Aether ausgelaugt. Man erhält so ein nahezu farbloses, staubendes Pulver, welches circa 70 Procent Reinsubstanz enthält.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 102.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 213.

³⁾ Diese Berichte XX, 2931.

Ueberschichtet man die klare wässrige Lösung des Salzes mit Aether, säuert unter Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure an, trocknet die ätherische Lösung und verjagt den Aether bei niedrigerer Temperatur, so hinterbleibt der β -Oxyacrylsäureäther als farbloses Oel. Dieser löst sich nicht nur in Alkalien sondern auch in Alkalicarbonaten; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt (W. Wislicenus). Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung und vorsichtigem Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein krystallinisches Kupfersalz, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelbgrünen Nadeln, aus Benzol in ebensolchen Blättchen krystallisirt, welche bei 168° schmelzen.

Benzoat des Oxyacrylsäureäthers,
 $C_6H_5COOCH:CH.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht als einziges Product, wenn man eine stets alkalisch zu haltende Lösung von Formylessigäther mit Benzoylchlorid schüttelt. Dieses Verfahren bildet auch die zweckmässigste Darstellungsmethode.

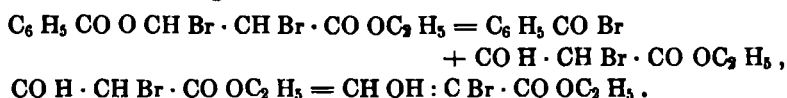
50 g Natriumformylessigäther werden in 150—200 ccm Wasser gelöst und 15 Mal mit je 30 ccm 15 procentiger Natronlauge und 10 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden ist. Durch Kühlung mit kaltem Wasser wird Sorge getragen, dass die Temperatur 25° nicht übersteigt, auch überzeugt man sich von Zeit zu Zeit von der Anwesenheit freien Alkalis. Das im Reactionsproduct suspendirte Oel wird durch zweimaliges Ausschütteln in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im luftverdünnten Raum destillirt. Unter einem Druck von 50 mm geht fast Alles bei $205-210^{\circ}$ über. Durch zweimalige Rectification erhält man 38 g reines Benzoat.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4$	Gefunden	
C	65.45	65.1	65.2 pCt.
H	5.45	5.4	5.4 »

Farbloses, öliges Liquidum von schwach ätherischem Geruch, welches beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei 5° liegt. Im luftverdünnten Raum, nicht unter gewöhnlichem Luftdruck, ohne Zersetzung destillirbar. Siedepunkt 203° bei 40 mm, $208-209^{\circ}$ bei 50 mm. Unlöslich in Alkalien, auch in der Wärme nur langsam verseifbar. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und beim Schütteln mit Kupferacetat entsteht kein Kupfersalz.

Bei dem Versuch, das Benzoat durch Erwärmen von freiem Oxyacrylsäureäther mit Benzoylchlorid darzustellen, erhält man nur Trimesinsäureäther.

Bromadditionsproduct. Das Benzoat vermag ein Molekül Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung zu binden. Die Componenten wurden in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung zusammengebracht, am Schluss der Operation trat etwas Bromwasserstoff auf. Das nacheinander mit schwefliger Säure und sehr verdünnter Natronlauge gewaschene und im Vacuum von dem Lösungsmittel befreite Additionsproduct bildet ein farbloses, dickes Oel. Beim Aufbewahren fängt es an zu rauchen, während Benzoëssäure sublimirt. Es kann selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es scheint sich dabei in Benzoylbromid und Formylbromessigäther, welcher sich in Oxybromacrylsäureäther umlagert, zu zerfallen nach der Gleichung:



Diese Spaltung erinnert an das analoge Verhalten des Acetates des Dibenzoylbromcarbinols, $\text{CH}_3 \text{ CO OC Br} (\text{CO C}_6 \text{H}_5)_2$, welches dabei in Acetylchlorid und Diphenyltriketon, $\text{CO} (\text{CO C}_6 \text{H}_5)_2$, zerfällt.¹⁾

Von der Analyse konnte Umgang genommen werden, weil das analoge Bromadditionsproduct des Acetates dazu geeigneter war.

Acetat des β -Oxyacrylsäureäthers,
 $\text{CH}_3 \text{ CO OCH} : \text{CH} \cdot \text{CO OC}_2 \text{H}_5$.

Dieser Aether entsteht zwar beim Schütteln einer alkalischen Formylessigätherlösung mit Essigsäureanhydrid, kann jedoch auf diese Weise nicht gut dargestellt werden, weil er durch Alkali sehr leicht verseift wird. Auch beim Erwärmen von trockenem Natriumformylessigäther mit Essigsäureanhydrid bildet sich nur eine geringe Menge, während in der Hauptsache Trimesinsäureäther entsteht. Letzterer entsteht fast ausschliesslich, wenn man Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf den freien Formylessigäther einwirken lässt. Zur Darstellung des Acetates verfährt man am besten folgendermassen:

100 g trockner, fein zerriebener Natriumformylessigäther werden in 400 g Aether suspendirt und unter Kühlung mit kaltem Wasser tropfenweise mit 57 g Acetylchlorid versetzt. Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, so ist am nächsten Tage die Reaction vollendet, was man daran erkennt, dass eine Probe des Niederschlages nach dem Ansäuern an Aether nichts mehr abgiebt, was durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Nun wird die Hälfte des

¹⁾ de Neufville u. v. Pechmann, diese Berichte XXIII, 3378.

Aethers abdestillirt und der Rückstand zuerst mit Natriumbicarbonatlösung und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Sodalösung oder gar Natronlauge dürfen wegen der Leichtigkeit, womit das Acetat dadurch verseift wird, nicht verwendet werden. Schliesslich wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und bei 50 mm fractionirt. Zwischen 125 und 135° gehen 25 g einer farblosen Flüssigkeit über, während nicht unerhebliche Mengen Trimesinsäureäther zurückbleiben. Nach zweimaligem Rectificiren ist die Substanz rein und siedet dann bei 126°.

Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₄		Gefunden	
C	53.16	52.97	53.2 pCt.
H	6.33	6.26	6.3 „

Farbloses, schwach ätherisch riechendes Oel, Sdp. 126° bei 46 mm. Unlöslich in Wasser und Alkalien, jedoch schon in der Kälte beim Schütteln mit fixen und kohlen-sauren Alkalien verseift. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction, Kupferacetat kein Salz. Durch Addition von Brom entsteht folgendes Dibromid:

Acetat des $\alpha\beta$ -Dibrom- β -oxypropionsäureäthers,
 $\text{CH}_3\text{COOCHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu 10 g mit ebensoviel Chloroform verdünntem Acetat lässt man unter Kühlung mit kaltem Wasser eine Mischung von 10 g Brom und 10 g Chloroform tropfen. Das Halogen verschwindet zuerst schnell, dann langsamer, zuletzt bleibt die braune Farbe stehen und es entweicht etwas Bromwasserstoff. Nach einer Viertelstunde wird nacheinander mit schwefliger Säure und verdünnter Sodalösung gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und bei möglichst niedrigem Druck destillirt. Bei 34 mm (ein schwächerer Druck stand gerade nicht zur Verfügung), wobei nur eine geringfügige Zersetzung stattfindet, geht die Flüssigkeit bei 153—155° über.

Obwohl die folgenden analytischen Zahlen namentlich für Kohlenstoff zu wünschen übrig lassen, kann kein Zweifel über die Zusammensetzung der Substanz herrschen, welche sich übrigens auch schon beim Aufbewahren zersetzt, das Material für die Analysen I, III und IV war destillirt, letzteres 3 Tage alt; das Material für II war bei 120° im Vacuum getrocknet.

Ber. für C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ O ₄	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	26.4	27.4	—	—
H	3.1	3.5	—	—
Br	50.3	—	50.6	49.7

Farbloses dickes Oel von schwach ätherartigem Geruch, welches nach wenigen Tagen zu rauchen beginnt. Bei 34 mm siedet es unter geringer Zersetzung bei 154°.

Acetat des β -Oxymethacrylsäureäthers (Formylpropionsäureäther), $\text{CH}_3\text{COOCH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der sogenannte Formylpropionsäureäther wurde nach W. Wislicenus¹⁾ aus Ameisenäther, Propionsäureäther und Natriumalkoholat dargestellt. Er muss als β -Oxymethacrylsäureäther, $\text{CHOH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aufgefasst werden, weil er mit dem Oxyacrylsäureäther homolog ist und durch Essigsäureanhydrid acetyliert werden kann.

Formylpropionsäureäther wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im Oelbade 2 Stunden lang auf 140° erhitzt, hierauf die Hälfte der Flüssigkeit aus dem Oelbad abdestilliert und der Rückstand im luftverdünnten Raum fractionirt. Das Acetat ging unter einem Druck von 46 mm bei 130° über, worauf es mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt wurde.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden	
C	55.8	55.3	55.3 pCt.
H	6.9	7.1	6.9 ‹

Farbloses Liquidum von ätherartigem Geruch. Siedepunkt 132° bei 48 mm. Unlöslich in Alkalien, Eisenchlorid giebt keine Reaction.

Benzoat des β -Oxymethacrylsäureäthers,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Das Benzoat wird am bequemsten durch Schütteln einer alkalischen Lösung von Formylpropionsäureäther mit Benzoylchlorid dargestellt, wobei man es in Form farbloser Nadeln erhält.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden	
C	66.67	66.7	66.7 pCt.
H	5.98	5.98	›

Lange seidenglänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 55° . In allen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroin leicht löslich. Unlöslich in Natronlauge. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction.

β -Anilidoacrylsäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Lässt man zu einer Lösung von 7 g Anilin in 40 g verdünnter Essigsäure und 160 g Wasser unter Umrühren eine Auflösung von 10 g Natriumformylessigäther in 100 g Wasser fließen, so scheidet sich augenblicklich ein gelblichweisser die ganze Flüssigkeit erfüllender krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach einer halben Stunde abgesaugt, gewaschen und noch feucht in wenig 96 procentigem Alkohol gelöst wird. Am nächsten Tag ist die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Blättchen erstarrt, welche durch häufig wiederholtes

¹⁾ Diese Berichte XX, 2931.

Umkristallisiren fast farblos erhalten werden können, ohne ihren Schmelzpunkt dadurch weiter zu verändern. Die vacuumtrockene, dreimal umkristallisirte Substanz wurde analysirt.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	69.1	69.0 pCt.
H	6.8	6.6 >
N	7.3	7.6 >

Glänzende Blättchen, Schmp. 106° . Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in den übrigen Leistungsmitteln. Löslich in concentrirter Salzsäure, woraus Wasser farblose, alkalilösliche Flocken fällt, die schwer krystallisiren. Unlöslich in Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Durch Auflösen in alkoholischem Kali und Wiederausfällen durch Wasser entstehen bei 136° schmelzende Blättchen, wahrscheinlich von derselben Zusammensetzung wie der Anilidoäther — eine Reaction, welche näher untersucht wird. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Verseifung ein.

Nach ihrer Entstehung und ihren an der entstehenden *p*-Toluidinverbindung eingehender studirten Eigenschaften kann die Substanz nichts Anderes als β -Anilidoacrylsäureäther sein. Merkwürdigerweise ist sie indessen nicht identisch mit dem Körper, welchen Reissert ¹⁾ unter demselben Namen beschrieben und aus Dibrombernsteinsäure und Anilin erhalten hat. Ich unterlasse es vorläufig, Vermuthungen über diese Verschiedenheit auszusprechen.

Die beschriebene Anilinverbindung war dargestellt worden, um sie mit dem Reactionsproduct von Anilin auf das Benzoat des β -Oxyacrylsäureäthers und auf β -Chloracrylsäureäther zu vergleichen. Als sich aber zeigte, dass die entsprechenden Derivate des *p*-Toluidins leichter krystallisiren, wurde die Untersuchung mit den letzteren fortgesetzt.

β -*p*-Toluidioacrylsäureäther, $C_8H_4(CH_3)NHCH:CH.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Toluidin auf Formylsäureäther oder dessen Acetat einwirken lässt, in letzterem Falle neben Acettoluid (Schmp. 147°).

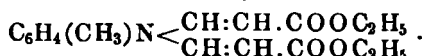
Zur Darstellung bringt man unter den vorgehend angegebenen Bedingungen 8 Theile *p*-Toluidin und 10 Theile Natriumsalz zusammen; das Product wird auch ebenso gereinigt.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	70.2	70.3 pCt.
H	7.3	7.2 >
N	6.8	7.25 >

¹⁾ Diese Berichte XX, 3108.

Gelbliche Blättchen, Schmp. 116°. Löslichkeit und Verhalten wie der Anilidoäther. Mit alkoholischem Kali entstehen bei 144° schmelzende Blättchen. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Acettoluid. Geht durch Einwirkung von Formylessigäther sehr leicht in Toluidodiacrylsäureäther über.

β -*p*-Toluidodiacrylsäureäther,



Diese Verbindung, deren Constitution aus ihren Bildungsweisen folgt, ist auf viererlei Weise erhalten worden:

1. Aus Toluidiacrylsäureäther und Formylessigäther. Eine ätherische Lösung des letzteren, welche aus 1 Theil Natriumverbindung hergestellt ist, wird mit 1 Theil Toluidiacrylsäureäther kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, der Aether verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das sich ausscheidende Oel und die überstehende Flüssigkeit erstarren nach einiger Zeit zu den charakteristischen verfilzten gelblichen Nadeln der neuen Verbindung.

2. Aus *p*-Toluidin und Formylessigäther. Zur Darstellung am zweckmässigsten. Formylessigäther aus 4 Theilen Natriumsalz wird mit 1 Theil Toluidin in der oben beschriebenen Weise behandelt.

3. Aus *p*-Toluidin und β -Chloracrylsäureäther. 3.5 g des zufällig zur Verfügung stehenden Aethers wurden in ätherischer Lösung mit 5 Theilen Toluidin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich salzsaures Toluidin abschied. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann der Aether verdunstet. Als der in Alkohol aufgenommene Rückstand vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, krystallisirte nach einiger Zeit der charakteristische Toluidodiacrylsäureäther aus. Die einfachere Verbindung mit einem Acrylsäureätherrest war merkwürdigerweise nicht entstanden.

4. Aus *p*-Toluidin und dem Benzoat des Formylessigäthers. Gleiche Gewichtsmengen Benzoat und Toluidin wurden mit wenig Aether eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich farblose Nadeln von Benz-*p*-toluid (Schmp. 155°) ausschieden, welche sich beim Erkalten noch vermehrten. Als das Filtrat mit etwas Ligroin versetzt wurde, entstand nochmals eine Krystallisation von Acettoluid. Nun wurde das Filtrat auf dem Wasserbade im Vacuum vollständig eingedunstet und der zurückbleibende gelbe Syrup in Holzgeist gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich mit Oeltröpfchen versetzte lange feine Nadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden

und unvermutheter Weise wieder das doppelt substituirte Toluidin statt des erwarteten einfachen waren.

Der Toluidodiacrylsäureäther ist eine äusserst charakteristische Verbindung. Während er aus verdünntem Alkohol in hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, welche zu weichen, schwammartigen Conglomeraten vereinigt sind, krystallisirt, erhält man aus absolutem Alkohol, am besten aus Methylalkohol, wohlausgebildete, schwefelgelbe durchsichtige Prismen. Beide Formen schmelzen bei 73°. Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung wurde vacuumtrocken analysirt. Die Analyse I wurde mit Prismen aus dem Benzoat, die Analyse II mit Nadeln aus Formylessigäther ausgeführt.

	Ber. für C ₁₇ H ₂₁ NO ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	67.3	66.9	66.5 pCt.
H	6.9	6.9	7.0 »
N	4.6	5.4	4.8 »

Oxydation des α -Phenyl- β -oxyacrylsäureäthers (Formylphenylessigäther).

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus dieser Verbindung nicht Phenylmalonsäure, sondern, wie es ihre Auffassung als Acrylsäurederivat verlangt, Benzoylameisensäure.

1 g Aether wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit einer Auflösung von 1.5 g Permanganat in der 25fachen Menge Wasser versetzt. Nach eingetretener Entfärbung wurde vom Braunstein abfiltrirt und aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat die Benzoylameisensäure durch Phenylhydrazin ausgefällt. Der gelbe, krystallinische Niederschlag wurde nach einiger Zeit abfiltrirt und nach Elbers¹⁾ aus Eisessig und etwas Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure bildete gelbe Nadeln, welche bei 153° zu schmelzen anfangen und bei 160–164° unter Kohlensäureentwicklung vollständig schmelzen. Ebenso verhielt sich ein aus Benzoylameisensäure zum Vergleich dargestelltes Präparat, mit dem es sich auch im Uebrigen als identisch erwies. Beide Präparate wurden in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Zum Schluss danke ich Hrn. Dr. K. Jenisch, welcher den experimentellen Theil dieser Arbeit ausgeführt hat, auch an dieser Stelle für seine werthvolle Unterstützung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 341.