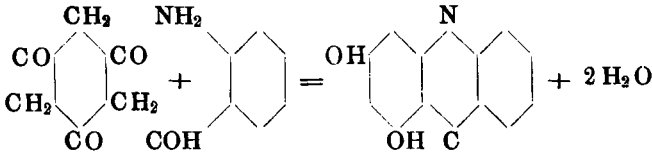


Das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid ist ölig und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Es ist nach Obigem nicht unwahrscheinlich, dass die Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Phloroglucin in der That in dem angedeuteten Sinne verläuft. Die entstehende Verbindung wäre dann als Dioxyacridin zu betrachten und seine Bildung in folgender Weise zu formuliren:

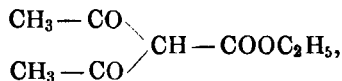


262. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]¹⁾

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor etwa 4 Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel²⁾ eine Arbeit über das Acetylaceton ausgeführt, um zu entscheiden, ob dieser Körper und andere seiner Gattung wirkliche Diketone $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ oder hydroxylhaltige Verbindungen $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{R}$ sind. Unter Anderem wurde das Verhalten des Natriumacetylacetons gegen Chlorkohlensäureäther untersucht und festgestellt, dass dabei 2 isomere Monocarboxäthylderivate des Acetylacetons entstehen: in untergeordneter Menge der eigentliche Acetylaceton-Monocarbonsäureäther



identisch mit dem schon bekannten, von Elion³⁾ und James⁴⁾ aus Natracetessigäther und Acetylchlorid erhaltenen Diacetessigäther;

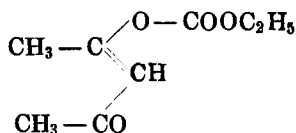
¹⁾ Die der obigen Mittheilung zu Grunde liegenden Versuche sind noch während meines Münchener Aufenthalts im dortigen Laboratorium der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

²⁾ Zedel, Inauguraldissertation, München 1889.

³⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas, 3, 248.

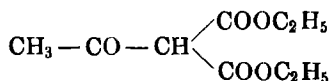
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 210.

als Hauptproduct ein isomerer Aether, welcher sich offenbar von der hydroxylhaltigen Form des Acetylacetons ableitet und demnach die Constitution

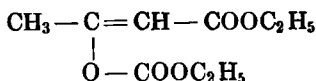


besitzt; er könnte als Acetylaceton-Kohlensäureäther bezeichnet werden. Beide Aether sind in ihrem Verhalten scharf von einander unterschieden. Der erstere ist saurer Natur, löst sich in wässrigen Alkalien und wird beim Erwärmen damit in Alkaliacetat und Acetessigäther gespalten; mit Kupferacetat giebt er ein Kupfersalz und mit Alkohol und Eisenchlorid intensive Rothfärbung; mit Hydroxylamin verbindet er sich, wie alle 1,3-Diketone, zu einem Isoxazol ($\alpha\gamma$ -Dimethylisoxazol- β -carbonsäureäther). Der isomere Aether besitzt keine sauren Eigenschaften; mit Kupferacetat liefert er kein Kupfersalz und mit Eisenchlorid keine Rothfärbung; Alkalien spalten ihn leicht und schon in der Kälte zurück in Acetylaceton, Alkohol und Kohlensäure.

Im Anschluss hieran wurde, gleichfalls von Herrn Dr. Zedel, das schon von Ehrlich¹⁾ sowie von Conrad u. Guthzeit²⁾ studirte Verhalten des Natriumacetessigäthers gegen Chlorkohlensäureäther nochmals eingehend untersucht. Es zeigte sich, dass hier ganz ähnliche Verhältnisse obwalten wie in dem erst untersuchten Falle. Als Hauptproduct entsteht ein Monocarbon säureäther des Acetessigäthers ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$) COOC_2H_5 , welcher sich anders verhält als man es von einer Verbindung



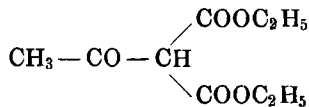
erwarten sollte und der daher auch nicht die Bezeichnung »Acetmalonsäureäther« verdient, welche ihm von Ehrlich beigelegt worden ist. Er ist unlöslich in wässrigen Alkalien, ziemlich beständig dagegen und wird erst bei längerem Kochen damit in Aceton, Alkohol und Kohlensäure zerlegt; mit Kupferacetat giebt er kein Kupfersalz und mit Eisenchlorid keine Rothfärbung. Wir glaubten ihn daher als einen von der Nebenform des Acetessigäthers sich ableitenden gemischten Kohlensäureäther



¹⁾ Diese Berichte VII, 892.

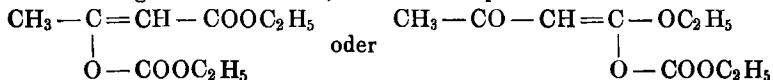
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 35.

auffassen zu sollen¹⁾. Bei einer späteren Wiederholung der Zedel'schen Arbeit wurde als Nebenproduct noch ein isomerer Aether von etwas niedrigerem Siedepunkte beobachtet, welcher in Alkalien löslich war und daher durch verdünnte Natronlauge dem Rohproduct entzogen werden konnte. Er ist, wie dies später auch von Nef²⁾ constatirt worden ist, identisch mit dem echten Acetmalonsäureäther



aus Natriummalonsäureäther und Acetylchlorid³⁾.

Obgleich diese Beobachtungen eine erwünschte Stütze boten für die vor längerer Zeit von mir entwickelte Ansicht, dass die Metallsalze der 1.3-Diketone und des Acetessigäthers das Metall am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff enthalten, habe ich auf eine ausführliche Mittheilung über dieselben verzichtet, weil, während Zedel noch mit seiner Untersuchung beschäftigt war, Michael⁴⁾ eine Studie über den gleichen Gegenstand veröffentlichte, deren Ergebnisse, soweit sie sich auf die Umsetzung zwischen Natracetessigäther und Aethylchlorocarbonat bezogen, sich in allen wesentlichen Punkten mit unseren Beobachtungen deckten und sogar darüber hinausgingen, indem Michael auf Grund eines sorgfältigen Vergleichs die Verschiedenheit des Conrad-Guthzeit'schen Aethers von dem wirklichen Acetmalonsäureäther nachwies. Dadurch gelangte er zu demselben Schluss, den wir aus den Eigenschaften des Körpers und namentlich aus seiner neutralen Beschaffenheit hergeleitet hatten, dass der alkalilösliche Aether aus Natracetessigäther und Chlorkohlensäureäther — die gleichzeitige Bildung des alkalilöslichen Isomeren scheint Michael entgangen zu sein — die neueingetretene Carboxäthylgruppe nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden enthalte, wobei er es dahingestellt sein lässt, ob dem Körper die Formel



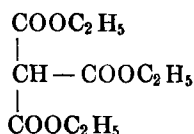
¹⁾ Nach dieser Formel ist leicht verständlich, warum Pinner (diese Berichte XXII, 2611 und 2617) aus dem von ihm als Acetmalonsäureäther betrachteten Körper durch Einwirkung von Amidinen keine Pyrimidincarbonsäureäther, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol dieselben Pyrimidine erhielt wie aus dem Acetessigäther. Die damals schon vorliegende Arbeit Michael's über die Constitution des »Acetmalonsäureäthers« scheint Pinner entgangen zu sein.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 105.

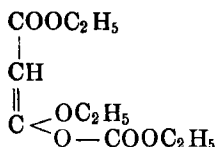
³⁾ Lang, diese Berichte XX, 1325 und Michael, Journ. für prakt. Chem. 37, 475.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 473.

zukommt. In diesem letzteren Punkte, dass der Acetessigäther ausser als wirklicher Keton säureäther in zwei labilen Nebenformen, als $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ und als $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{C}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ zu reagiren vermag, kann ich indess Michael nicht beistimmen. Ich halte nur eine Umlagerung in die erstere Form für möglich und zwar deshalb, weil ich bei zahlreichen Versuchen und wie auch die Bedingungen abgeändert wurden, aus Natriummalonsäureäther und Chlorkohlensäureäther immer nur den Methantricarbonsäureäther



und niemals die isomere Verbindung



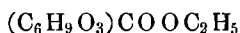
erhalten habe. Danach scheint es doch, dass die Umlagerung von $-\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} -$ in $-\text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CO} -$ nur dann stattfinden kann, wenn die betreffende Carbonylgruppe einem eigentlichen Säureradical $\text{R} - \text{CO} -$ angehört, dass sie aber nicht oder nur ganz ausnahmsweise¹⁾ erfolgt, wenn das Carbonyl in Form der Carboxäthylgruppe vorhanden ist. Aus ziemlich umfangreichen Untersuchungen, welche ich in den letzten Jahren über solche Tautomerieerscheinungen ausgeführt habe, glaube ich folgern zu dürfen, dass die Umlagerung der Gruppierung $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} -$ in die hydroxylhaltige Form $\text{R} - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CO} -$ um so leichter stattfindet, je negativeren Charakter das mit der Methylengruppe verbundene Säureradical besitzt²⁾. Denkt man sich daher im Essigäther ein

¹⁾ Ueber einen solchen Ausnahmefall vergl. die Abhandlung von Guthzeit und Dressel, diese Berichte XXII, 1418.

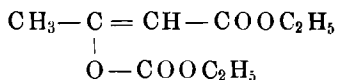
²⁾ Der zunehmend negative Charakter von Carboxäthyl, Acetyl und Formyl ergibt sich daraus, dass von den Hydroxylverbindungen dieser Radikale Ameisensäure die stärkste, Aethylkohlen säure die schwächste Säure ist. Unrichtig scheint mir daher der folgende Satz, der in einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung Nef's über die Constitution des Acetessigäthers enthalten ist (Ann. Chem. Pharm. 266, 67): »Betrachtet man die Ketonformel des Acetessigäthers $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$ und die Formel des Malonsäureäthers $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{OC}_2\text{H}_5$, so muss unbedingt die CH_2 -Gruppe in letzterer Substanz stärker saure Eigenschaften besitzen als im Acetessigäther, da der einzige Unterschied, welcher vorhanden ist, darin be-

Wasserstoffatom des Methylrestes successive durch das schwach negative Carboxäthyl, durch das stärker negative Acetyl und durch das sehr stark negative Formyl ersetzt, so ist es eine natürliche Folge der angegebenen Gesetzmässigkeit, dass die erste der so entstehenden Verbindungen, der Malonsäureäther, sich ausschliesslich wie $C_2H_5O-CO-CH_2-COOC_2H_5$ verhält; dass die zweite, der Acetessigäther, bei den meisten Umsetzungen noch wie $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$, bei einigen aber schon wie $CH_3-C(OH)=CH-COOC_2H_5$ reagirt; während die dritte, der sogenannte Formylessigäther, entsprechend dem sehr stark negativen Charakter des Formyls, überhaupt nur in der hydroxylhaltigen Form $CH(OH)=CH-COOC_2H_5$ bekannt ist; denn wie ich früher gezeigt habe, müssen die von Wislicenus und mir beschriebenen Formylderivate der Säureäther und Ketone als Oxymethylenverbindungen betrachtet werden¹⁾. An den erwähnten Beispielen zeigt sich sehr anschaulich, wie die Neigung zur Umlagerung in die hydroxylhaltige Form mit der Negativität der betreffenden Radicale wächst.

Der Monocarbonsäureäther des Acetessigäthers,



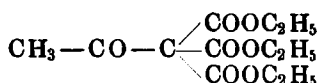
hat fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Dicarbonsäureäther $(C_6H_8O_3)(COOC_2H_5)_2$; der erstere verlangt 53.47 pCt. Kohlenstoff und 6.93 pCt. Wasserstoff, der letztere 52.55 pCt. Kohlenstoff und 6.57 pCt. Wasserstoff. Die Möglichkeit war daher nicht ausgeschlossen, dass der vermeintliche Acetessigäther-Kohlensäureäther



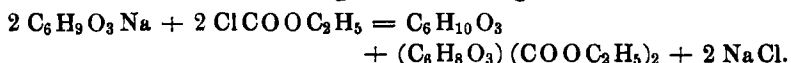
sich schliesslich als ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers, als Acetmethantricarbonsäureäther,

steht, dass an das Carbonyl im einen Falle OC_2H_5 , im anderen CH_3 gebunden ist; OC_2H_5 ist aber jedenfalls negativer als CH_3 . Auf dieselbe Weise kann doch auch, was Nef zu übersehen scheint, bewiesen werden, dass Aethylkohlenensäure eine stärkere Säure sein muss als Essigsäure und Ameisensäure, da der einzige Unterschied, welcher vorhanden ist, darin besteht, dass an das Carbonyl in einem Falle OC_2H_5 , im anderen CH_3 resp. H gebunden ist. Uebrigens widerspricht Nef sich selbst, denn einige Seiten vorher (Seite 61) heisst es: »Bei der Einführung von noch negativeren Gruppen als $CO_2C_2H_5$, wie z. B. Benzoyl oder Acetyl wurde ein merkwürdiges Verhalten beobachtet.

¹⁾ Sitzungsberichte der math.-physik. Klasse der Kgl. Bayer. Akademie der Wissensch. 1890, 445. Vergl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von v. Pechmann, diese Berichte XXV, 1040.



erweisen könne, der nach folgender Gleichung entstanden sei:



Aehnliche Umsetzungen sind ja häufiger beobachtet worden, z. B. von Bischoff und Rach¹⁾, welche aus Nitrobenzoylchlorid und Natriummalonsäureäther nicht den einfach-, sondern den zweifach nitrobenzoylirten Malonsäureäther erhielten. Weiterhin liegt auf der Hand, dass die Eigenschaften des Aethers, namentlich seine neutrale Beschaffenheit, sich aus dieser zweiten Formel ebenso gut erklären, wie aus der ersten. Da ferner der Aether sehr schwierig zu verbrennen ist und bei der Mehrzahl der Analysen Zahlen erhalten wurden, welche besser auf die zweite wie auf die erste Formel stimmten, so habe ich in der That eine Zeit lang geglaubt, es mit dem Dicarbonsäureäther zu thun zu haben²⁾. Fortgesetzte, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Analysen und namentlich die in diesem Falle viel entscheidendere Moleculargewichtsbestimmung haben mich indess wieder zu der ersten Ansicht zurückgeführt und es unzweifelhaft gemacht, dass der alkaliunlösliche Aether thatsächlich ein Monocarboxäthylderivat des Acetessigäthers ist³⁾.

Die von mir aufgegebene Ansicht ist nun neuerdings von Nef⁴⁾ wieder aufgegriffen und im Verein mit anderen von ihm aufgefundenen Thatsachen zu weitgehenden und meines Erachtens unrichtigen Schlüssen bezüglich der Constitution des Acetessigäthers benutzt worden. Da hierdurch die Sache eine principielle Wichtigkeit erlangt hat, glaube ich nicht zögern zu sollen, die von Zedel und mir erlangten Resultate in solcher Ausführlichkeit mitzuthemen, dass Nef in den Stand gesetzt ist, sich durch Wiederholung unserer Arbeit von der Unrichtigkeit seiner Behauptung zu überzeugen. Aus dem Folgenden wird er ersehen, dass wir, was er zu bezweifeln scheint, mit mindestens derselben Sorgfalt gearbeitet haben wie er, dass die von ihm mitgetheilten Trennungs- und Reinigungsmethoden schon damals von uns angewandt worden sind und dass daher nicht der mindeste Grund vorliegt, die von uns analysirten Aether für Gemenge zu halten. Die nicht »exacte Kenntniss der Vorgänge«, welche nach Nef's Meinung allein noch die Begriffe Desmotropie und Tautomerie am Leben erhält, dürfte in diesem Falle ganz auf seiner Seite sein.

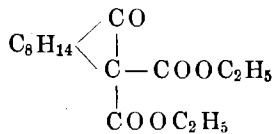
¹⁾ Diese Berichte XVII, 2788.

²⁾ Vergl. die Mittheilung, diese Berichte XXI, 3397.

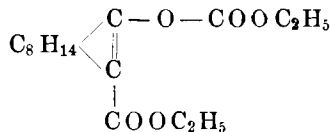
³⁾ Ibid. XXI, 3567.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, S. 56 u. 105.

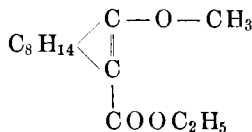
Ehe ich auf die Einzelheiten unserer Untersuchung eingehe, soll zuvor noch auf eine erwünschte Bestätigung hingewiesen werden, welche Michael's und meine Ansicht von der Constitution des Conrad-Guthzeit'schen Aethers durch eine inzwischen erschienene Arbeit von Brühl¹⁾ erfahren hat. Vor längerer Zeit²⁾ habe ich auf die nahe Verwandtschaft des Camphocarbonsäureäthers mit dem Acetessigäther oder richtiger mit den monoalkyilirten Acetessigäthern aufmerksam gemacht und dieselbe durch einige Thatsachen belegt. Diese Analogie ist nun später von Brühl³⁾ weiter verfolgt worden; unter Anderem hat derselbe festgestellt, dass bei der Behandlung des Natriumcamphocarbonsäureäthers mit Chlorkohlensäureäther kein eigentlicher Dicarbonsäureäther



sondern ein gemischter Kohlensäureäther



gebildet wird. Da der Camphocarbonsäureäther selbst keine Hydroxylgruppe enthält, wie ich dies früher nachgewiesen habe, findet also beim Eintritt der Carboxäthylgruppe dieselbe Verschiebung statt, wie Michael und ich sie bei der Bildung des Conrad-Guthzeit'schen Aethers aus dem Acetessigäther annehmen. Michael's Veröffentlichung scheint Brühl unbekannt geblieben zu sein, sonst würde er auf diese auffallende Analogie wohl aufmerksam gemacht und sich auch vor dem Fehlschluss gehütet haben, dass die Einwirkung des Methyljodids auf den Natriumcamphocarbonsäureäther ebenso verlaufen und zu einer Oxymethylverbindung



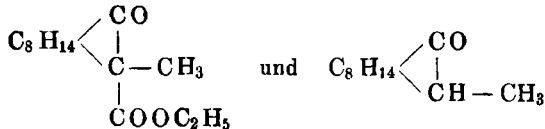
führen müsse. Gerade wegen der gleichartigen Wirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Camphocarbonsäureäther und Acetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3391, 3709.

²⁾ Ibid. XXII, 536 und Sitzungsberichte der Bayer. Acad. d. Wissensch. 1890, 456.

³⁾ loc. cit.

wird anzunehmen sein, dass auch die Umsetzung mit Methyljodid in beiden Fällen gleichartig verläuft; Minguin¹⁾ wird daher wohl Recht behalten, wenn er den von ihm dargestellten methylirten Camphorcarbonsäureäther und den daraus erhaltenen Methylcampher durch die Formeln



ausdrückt.

Die in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel untersuchte Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf den Natracetessigäther wurde in verschiedener Weise vorgenommen, zuerst nach den Angaben von Conrad und Guthzeit, welche das Aethylchlorocarbonat zu einer Mischung von alkoholischem Natriumäthylat und Acetessigäther zufügten und dann zur Vollendung der Reaction noch einige Zeit erwärmten. Wir konnten — dieselbe Erfahrung ist auch von Pinner²⁾ gemacht worden — auf diese Weise nur wenig von dem gewünschten Aether gewinnen; als Hauptproducte schienen Kohlensäureäther und regenerirter Acetessigäther entstanden zu sein.

Die Umsetzung wurde dann, unter Ausschluss von Alkohol, mit festem Natracetessigäther ausgeführt, den wir bereiteten, indem wir Acetessigäther, in Ligroin gelöst, unter Abkühlung mit der berechneten Menge von feingepulvertem Natriumäthylat zusammenbrachten und einige Zeit stehen liessen; das alsdann reichlich abgeschiedene Salz wurde abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Um festzustellen, dass in diesem Producte kein Dinatriumacetessigäther enthalten sei, wurde eine gewogene Probe in überschüssiger Normal-salzsäure gelöst und die nach dem Eintragen des Salzes noch vorhandene Menge der Salzsäure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt (mit Methylorange als Indicator, da bei Anwendung von Phenolphthalein wegen der merklich sauren Reaction des Acetessigäthers zu niedrige Zahlen erhalten wurden). Der Natriumgehalt ergab sich so zu circa 14 pCt., während Natracetessigäther 15.1 pCt., Dinatracetessigäther 26.4 pCt. verlangt.

Das Salz wurde nun allmählich und unter guter Abkühlung in eine ätherische Lösung von überschüssigem Chlorkohlensäureäther (2 — 3 Molekülen) eingetragen und die Mischung nach 12 stündigem

¹⁾ Compt. rend. 112, 1369, 1891.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2617.

Stehen schliesslich eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene Chlornatrium wurde durch Absaugen oder besser durch Zufügen von Eiswasser entfernt; von der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt und das rückständige Oel bei 15—20 mm Druck fractionirt. Zunächst ging Chlorkohlensäureäther und etwas Acetessigäther, dann bei 125—140° das neu entstandene Product als farbloses Oel über; der Rückstand war gering. Eine Probe der Hauptfraction, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, blieb der Hauptsache nach ungelöst; doch musste das Alkali eine durch blosses Fractioniren nicht zu beseitigende Verunreinigung entfernt haben; denn die ziemlich starke Rothfärbung, welche das Oel vorher mit Alkohol und Eisenchlorid zeigte, trat nach der erwähnten Behandlung nicht mehr ein. Die gesammte Hauptfraction wurde daher in Aether gelöst und nach Zufügen von Eiswasser tropfenweise und unter gutem Durchschütteln so lange mit Natronlauge versetzt, bis eine abgegossene und mit Alkohol verdünnte Probe der ätherischen Schicht durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wurde¹⁾. Der Aether wurde hierauf verjagt und das Fractioniren fortgesetzt, bis die Hauptmenge innerhalb eines Grades (130 bis 131° bei 14 mm Druck) überging²⁾ und keine Aenderung des specifischen Gewichtes, das nach jedesmaliger Destillation bestimmt wurde, mehr zu bemerken war; letzteres wurde bei 15° zu 1.098 gefunden.

Sorgfältig ausgeführte Analysen ergaben folgende mit der Formel $C_9H_{14}O_5$ gut übereinstimmende Zahlen³⁾.

	Gefunden			Berechnet
C	53.22	53.07	53.18	53.47 pCt.
H	7.22	6.93	7.01	6.93 »

¹⁾ Auf diesen alkalilöslichen Theil des Reactionsproductes wird hier nicht weiter eingegangen, da Nef schon dessen Identität mit Acetmalonsäureäther nachgewiesen hat.

²⁾ Michael und Nef geben den Siedepunkt etwas niedriger an: 127° resp. 129° bei 17 mm Druck. Die von uns gefundenen Siedepunkte sind durchweg ein paar Grade höher als die von den Genannten angegebenen, da wir die Destillationen über freier Flamme und nicht aus dem Oelbad ausführten.

³⁾ Die Analysen müssen sehr sorgfältig und mit einem langen Verbrennungsrohr ausgeführt werden, anderenfalls fällt der Kohlenstoff immer zu niedrig aus. Ich habe solches mehrfach bei Aethyläthern gefunden, während die Methyläther in der Regel viel leichter zu verbrennen waren; es scheint die Aethylgruppe in einer leichtflüchtigen Form (als Aldehyd oder Acetylen?) abgespalten zu werden. Bei allen Analysen aber stimmte der Wasserstoff auf's Schärfste mit der obigen Formel überein; so niedrige Zahlen wie Nef sie angiebt, habe ich niemals gefunden.

Der Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers ($C_6H_8O_3(COOC_2H_5)_2$) würde erfordern:

C	52.55
H	6.57.

Um jeden Zweifel bezüglich der Formel des Aethers zu beseitigen, wurde seine Dampfdichte bestimmt und zwar nach dem Hofmann'schen Verfahren, wobei Toluidin (Sdp. 199°) und Aethylbenzoat (Sdp. 212°) als Heizflüssigkeiten dienten:

	I.	II.	III.
Gewicht der Substanz	0.0387	0.0336	0.0268
Zimmertemperatur	10°	9°	8.5°
Barometerstand	725	726	726
Temperatur der Heizflüssigkeit	199	212	212
Dampfvolumen	69.6 ccm	68.3 ccm	66 ccm
Untere Quecksilbersäule	220	210	208
Obere Quecksilbersäule	419	432.5	446
Mittlere Temperatur der unteren Quecksilbersäule	15°	14°	10°
Gefundene Dampfdichte	7.04	7.27	7.12
Berechnete Dampfdichte für $C_9H_{14}O_5$		6.99	

Die Dampfdichte des Aethers $C_{12}H_{18}O_7$ würde 9.49 betragen.

Um auch dem Einwand zu begegnen, dass bei diesen Bestimmungen die Dampfdichte in Folge partieller Zersetzung zu niedrig ausgefallen sei, baten wir Hrn. Prof. Beckmann, den Aether der damals gerade von ihm publicirten Modification der Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmung zu unterziehen und erhielten darauf von ihm die folgenden Zahlen, für welche wir ihm noch nachträglich unseren verbindlichsten Dank abstatten.

Lösungsmittel, Eisessig, Schmelzpunkt + 16.7°.

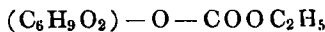
Moleculare Erniedrigung = 39.

Substanzmenge in 15.38 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.1340 g	0.871	0.165	206
0.3197 g	2.079	0.400	203
0.6412 g	4.169	0.790	206

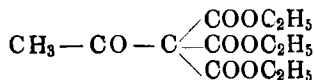
Die gefundenen Werthe stimmen fast genau mit dem für $C_9H_{14}H_5$ sich berechnenden (202) überein, während Nef's Formel das viel höhere Moleculargewicht 274 voraussetzt.

Bei der oben auseinandergesetzten Darstellung des Aethers waren die Bedingungen so gewählt worden, wie sie als die günstigsten für die Bildung des Monocarbonsäureäthers erachtet werden mussten. Es blieb noch festzustellen, ob nicht ein anderes Resultat erzielt wird, wenn man umgekehrt verfährt, wenn man also, statt den Natracetessigäther in überschüssigen Chlorkohlensäureäther einzutragen, letzteren in berechneter Menge allmählich zu dem ersteren zufließen lässt. Denn dann ist ja in der That die Möglichkeit gegeben, dass der anfänglich entstehende Monocarbonsäureäther sich mit dem noch vorhandenen Natracetessigäther zu freiem Acetessigäther und dem Natriumsalz des Monocarbonsäureäthers umsetzt und dass aus letzterem durch den neu zugefügten Chlorkohlensäureäther der Dicarbonsäureäther gebildet wird. Um auch diesen Einwand zu beseitigen, wurde Acetessigäther (1 Molekül) in dem 20 bis 30 fachen Volumen Aether gelöst und unter gutem Durchschütteln mit der berechneten Menge von feingepulvertem Natriumäthylat versetzt; alsdann wurde der Chlorkohlensäureäther (1 Molekül) sehr langsam und unter guter Abkühlung zutropfen gelassen und die Mischung schliesslich eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschah ganz in der früher auseinandergesetzten Weise und lieferte als Hauptproduct einen Aether, welcher sich in Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten als vollkommen identisch mit dem Acetessigäther-Kohlensäureäther erwies ¹⁾.

Das chemische Verhalten dieses Aethers kann hier füglich übergangen werden, da unsere diesbezüglichen Beobachtungen durch die Arbeiten von Michael und Nef überholt sind. Alles, was letzterer über seinen vermeintlichen »Acetcarbintricarbonsäureäther« mittheilt, muss eben auf den gemischten Kohlensäureäther



bezogen werden; unter Anderem auch die Rückspaltung durch Natriumäthylat in Natracetessigäther, welche bei der angegebenen Formel leicht verständlich ist, während Nef's Formel



¹⁾ Nef stellte bei seinen Versuchen den Natracetessigäther allerdings nicht mit Natriumäthylat, sondern mittels metallischen Natriums dar; weiter unten, bei der Einwirkung des Methylchlorocarbonats auf Natracetessigsäuremethyläther, wird indess gezeigt werden, dass diese Abweichung keinen Unterschied in der Natur des entstehenden Productes bedingt.

vielmehr einen Zerfall in Essigsäure und Methantricarbonsäureäther erwarten lässt¹⁾.

Zur Controlle wurde nun noch die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethyläther auf Natracetessigsäuremethyläther studirt. Die Differenz in der Zusammensetzung der Aether



ist eine ziemlich erhebliche und beträgt für den Kohlenstoff fast 2 pCt., so dass in diesem Falle die Analyse allein schon sichere Auskunft bezüglich der Formel geben konnte. Zudem traf es sich günstig, dass der entstandene Aether krystallinisch und daher viel leichter in absolut reinem Zustande zu erhalten war als der Aethyläther. Zur Darstellung des Natracetessigsäuremethyläthers wurde diesmal metallisches Natrium, nicht Natriummethylat angewandt; die Einwirkung wurde in ätherischer Lösung vorgenommen und nach dem Verschwinden des Natriums der Chlorkohlensäuremethyläther (in berechneter Menge) allmählich zutropfen gelassen. Zum Ueberfluss hat Herr Fette später, nach dem Erscheinen der Nef'schen Abhandlung, die ganze Operation nochmals wiederholt unter peinlichster Innehaltung der dort angegebenen Bedingungen. Aber das Resultat entsprach genau dem bei dem Aethyläther erhaltenen, denn die Analyse ergab folgende mit der Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ scharf übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
C	48.35	48.31	48.50	48.27 pCt.
H	5.85	5.45	5.79	5.74 »

Die Dicarbonsäuremethyläther dagegen verlangt

C	46.55 pCt.
H	5.17 »

¹⁾ Wenig verständlich ist die Bemerkung in Nef's Abhandlung (S. 57): »Der Dicarbonsäureäther erweist sich auffallend beständig, da er« (hier folgen zunächst einige andere Gründe) »mit Phenylhydrazin in der Kälte unter Wasserabspaltung reagirt«. Nach dem Späteren (S. 107) wird der Aether dabei in ein Molekül Acetessigäther und 2 Moleküle Phenylhydrazincarbonsäureäther zerlegt. Man kann diese bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehende Abspaltung zweier Carboxäthylgruppen doch nicht wohl als Beweis einer auffallenden Beständigkeit anführen; wodurch die Ausscheidung von Wasser verursacht wird, ist nicht gesagt. Wenn Nef die Reaction quantitativ verfolgt, wird er zweifellos finden, dass dabei ein Molekül, nicht zwei Moleküle Phenylhydrazincarbonsäureäther gebildet werden, zugleich mit dem Phenylhydrazid des Acetessigäthers, dessen Entstehen die Wasserabspaltung verursacht: $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2) - \text{O} - \text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2 = (\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2) - \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Raoult-Bec kmann'sche Moleculargewichtsbestimmung, mit Eisessig als Lösungsmittel, ergab:

Menge Substanz in 20.3832 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.3689 g	1.8098	0.390	181

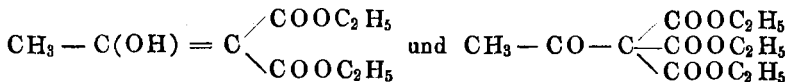
Mit Benzol als Lösungsmittel wurde gefunden:

Menge Substanz in 17.025 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.0928 g	0.5450	0.16	166
0.2328 g	1.3674	0.40	167

Für $(C_5H_7O_2)-O-COOCH_3$ berechnet sich als Moleculargewicht 174, für $(C_5H_6O_3)(COOCH_3)_2$ der viel höhere Werth 232.

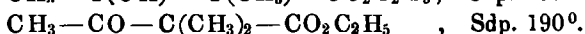
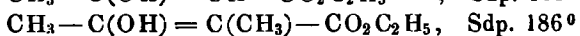
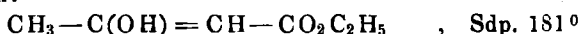
Der Siedepunkt dieses Aethers wurde bei 19 mm Druck zu $124-126^\circ$ gefunden; unter gewöhnlichem Drucke siedet er unter geringer Zersetzung bei $224-226^\circ$ (Thermometer bis 140° im Dampf). Das flüssige Destillat erstarrt rasch und unter erheblicher Temperaturerhöhung — das Thermometer stieg dabei von 15° auf 35° — zu einer schönkrystallinischen Masse, welche bei $37-38^\circ$ wieder schmilzt. Der Aether ist unlöslich in Alkalien und wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Falls es noch weiterer Beweise für die Unrichtigkeit der Nef'schen Behauptung bedürfte, so würde sich ein solcher aus dem Folgenden ergeben. Es ist gewiss auffallend, dass der alkalionlösliche Aethyläther, um den es sich im Vorigen handelte und der nach Nef ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers sein soll, nur wenige Grade höher siedet als der bei derselben Reaction in kleiner Menge mitgebildete Monocarbonsäureäther (Acetmalonsäureäther). Im Allgemeinen pflegt doch der Eintritt einer neuen Carboxäthylgruppe eine sehr bedeutende Siedepunktserhöhung zu bewirken, welche selbst bei hochsiedenden Aethern $40-60^\circ$ beträgt, wie aus dem Beispiel von Malonsäureäther (Sdp. 195°) und Methantricarbonsäureäther (Sdp. 253°) hervorgeht. Diesen befremdlichen Umstand sucht Nef nun zu erklären durch die verschiedene Constitution der beiden Aether, welche nach ihm folgende Formeln besitzen:

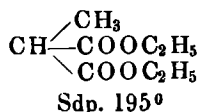
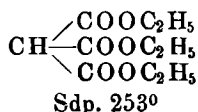


Der Wegfall der Doppelbindung, der Uebergang der ungesättigten Verbindung in die gesättigte, soll die durch den Zuwachs der Carboxäthylgruppe bewirkte doch jedenfalls sehr bedeutende Siedepunktserhöhung nahezu aufheben. Dagegen können nun schon die gleich-

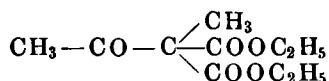
mässig aufsteigenden Siedepunkte des Acetessigäthers und seines Mono- und Dimethylderivats angeführt werden, von denen nach Nef's Ausführungen nur die letztere Verbindung ein wahres Keton sein soll, während die beiden anderen nach ihm ungesättigte Verbindungen darstellen:



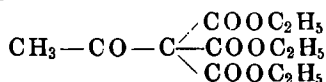
Für den Augenblick soll aber die Möglichkeit obiger Erklärung zugegeben und die Unwahrscheinlichkeit von Nef's Ansicht nur an solchen Verbindungen demonstriert werden, bei denen von dem Vorhandensein einer Doppelbindung nicht die Rede sein kann. Der Ersatz einer an Kohlenstoff gebundenen Carboxäthylgruppe durch Methyl hat immer eine bedeutende Siedepunktserniedrigung zur Folge, wofür Methantricarbonsäureäther und Methylmalonsäureäther den am zweckmässigsten Beleg bilden:



der Unterschied beträgt trotz der hohen Siedepunkte noch immer circa 60° . Lässt sich nun zeigen, dass der Aether



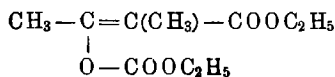
nicht niedriger, sondern im Gegentheil höher siedet als der Aether, für welchen Nef die Formel



behauptet, so ist damit doch gewiss ausgeschlossen, dass dieser zweite Aether die ihm zugeschriebene Formel besitzen kann.

Um nun in Nef's Gedankenkreis zu verbleiben, müsste sich der erste Aether als einziges Reactionsproduct bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das Natriumsalz des Methylacetessigäthers bilden¹⁾; ein zweimaliger Eintritt der Carbox-

¹⁾ Thatsächlich wird auch dieser Aether wohl kein ächter Carbonsäureäther des Methylacetessigäthers sein, sondern ein gemischter Kohlensäureäther:



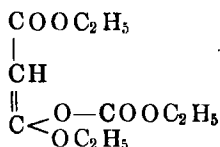
was natürlich auf die obigen Darlegungen ohne Einfluss ist, bei denen es sich darum handelt, Nef auf Grundlage der von ihm angenommenen Reactionsvorgänge zu widerlegen.

äthylgruppe ist in diesem Falle ja ausgeschlossen. Herr Hori, welcher die diesbezüglichen Verhältnisse auf meinen Wunsch untersuchte, fand, dass das Product der Umsetzung aus einem Aether besteht, der in der That die erwartete Zusammensetzung ($C_7H_{11}O_3$)— $COOC_2H_5$ resp. ($C_7H_{11}O_2$)— $O—COOC_2H_5$ besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$
C	55.31	55.55 pCt.
H	7.50	7.41 »

Dieser Aether ist eine farblose, in wässrigen Alkalien unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.085 bei 15° . Er siedet bei unter 15 mm Druck bei $136—139^{\circ}$, also einige Grade höher als der Aether aus Acetessigäther und Aethylchlorocarbonat, während er, wenn letzterer die Nef'sche Formel besässe, $50—60^{\circ}$ niedriger sieden müsste.

Zugleich ist von Herrn Dr. Zedel auch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Natriummalonsäureäther nochmals untersucht worden. Seine Versuche, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, bestätigen vollkommen die Angaben von Conrad und Guthzeit¹⁾, wonach als ausschliessliches Product Methantricarbonsäureäther, $CH(COOC_2H_5)_3$, gebildet wird. Die Beschreibung, welche die Genannten von dem Aether geben, namentlich bezüglich seines chemischen Verhaltens, lässt die Vermuthung aufkommen, als handle es sich hier um einen neutralen Körper ohne saure Eigenschaften; in diesem Sinne ist sie auch von Michael²⁾ gedeutet worden. Aus der neutralen Beschaffenheit aber glaubte ich schliessen zu sollen, dass in dem Körper entweder der gemischte Kohlensäureäther,



oder der Methantetracarbonsäureäther, $C(COOC_2H_5)_4$, vorliegt, welcher zufällig fast dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Tricarbonsäureäther:

	Berechnet	
	für $CH(COOC_2H_5)_3$	für $C(COOC_2H_5)_4$
C	51.72	51.32 pCt.
H	6.90	6.58 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 30.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie 37, 478.

Beides hat sich nicht bestätigt. Zwei Dampfdichtebestimmungen des schönkrystallinischen, bei 28° schmelzenden Aethers nach der Hofmann'schen Methode ¹⁾ ergaben die Werthe 7.63 und 7.60, während sich für den Tricarbonsäureäther die Dampfdichte zu 8.03, für den Tetracarbonäureäther zu 10.53 berechnet. Die von Herrn Professor Beckmann freundlichst übernommene Moleculargewichtsbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

I. Lösungsmittel Eisessig;

Menge Substanz auf 15.32 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.2482	1.620	0.270	234
0.5417	3.536	0.575	240

II. Lösungsmittel Benzol;

Menge Substanz auf 15.46 g Lösungsmittel	Procent	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.1812	1.172	0.260	221
0.5562	3.598	0.810	218

Für den Tricarbonäureäther beträgt das Moleculargewicht 232, für den Tetracarbonäureäther 304.

Andererseits erwies sich der Körper als eine Substanz von stark sauren Eigenschaften; mit Leichtigkeit wurde er, wie dies von einer Verbindung $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ zu erwarten war, von verdünnten wässerigen Alkalien gelöst. Um festzustellen, dass dabei nur Lösung und nicht etwa Zersetzung stattfindet, wurde der Aether unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Normalnatronlauge geschüttelt und aus der klaren Lösung durch Salzsäure wieder gefällt; er war vollkommen unverändert, siedete nach wie vor bei $252-254^{\circ}$ und schmolz nach dem Erstarren bei 28° . Ueberhaupt ist die Verbindung beständiger als man nach den vorliegenden Angaben vermuthen sollte; bei sechsständigem Erhitzen mit Alkohol auf 150° blieb sie der Hauptsache nach unverändert, die erwartete Spaltung in Aethylmalonat und Aethylcarbonat war nicht eingetreten ²⁾.

Michael, welcher bei Wiederholung der Conrad-Guthzeit'schen Versuche gleichfalls nur einen alkalilöslichen Aether erhielt, schwankt, ob nicht auf Grund der Angaben der Genannten doch vielleicht die Existenz einer dem Methantricarbonäureäther isomeren,

¹⁾ Ausgeführt in Toluidindampf (199°).

²⁾ Diacetessigäther wird, wie ich fand, unter solchen Bedingungen glatt in Essigäther und Acetessigäther gespalten.

physikalisch sehr ähnlichen, chemisch aber verschiedenen Verbindung anzunehmen sei. Mir scheint indess, dass Michael aus den betreffenden Angaben mehr herausliest als thatsächlich darin enthalten ist; es ist dort nur gesagt, dass der Aether durch Alkalien leicht zersetzt wird, nicht aber, dass er unlöslich in denselben ist. Ich habe die Darstellung genau nach der Vorschrift von Conrad und Guthzeit wiederholt und das dabei resultirende Product für völlig identisch befunden mit dem nach Michael's Angaben bereiteten. Auch Nef¹⁾ giebt an, nur einen alkalilöslichen Aether erhalten zu haben.

263. L. Claisen: Ueber die Constitution des Acetessigäthers und der sogenannten Formylverbindungen der Säureäther und Ketone.

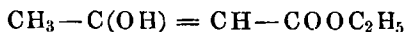
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

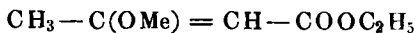
Der umfangreichen Literatur über die Constitution des Acetessigäthers hat Nef²⁾ vor Kurzem eine neue Abhandlung hinzugefügt, in welcher er den Nachweis versucht, dass dieser Körper, welchem meistens die Formel



beigelegt wird, thatsächlich ein Oxycrotensäureäther



ist. Diese letztere Formel ist bekanntlich von Geuther, dem Entdecker des Acetessigäthers, immer für die wahrscheinlichere erachtet worden, ohne dass es ihm gelang, die Mehrzahl der Chemiker von der Richtigkeit derselben zu überzeugen. Wenn sie neuerdings wieder mehr in Discussion gezogen worden ist, so mag dies zum Theil den Versuchen zuzuschreiben sein, welche ich vor einigen Jahren³⁾ über den Mechanismus der Acetessigätherbildung anstellte und welche mich zu der Ansicht führten, dass die Alkalisalze dieses Aethers die Formel



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 116.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 52.

³⁾ Diese Berichte XX, 651, u. XXI, 1154.