

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.

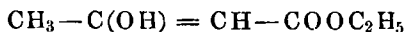
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

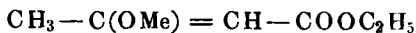
Der umfangreichen Literatur über die Constitution des Acetessigäthers hat Nef²⁾ vor Kurzem eine neue Abhandlung hinzugefügt, in welcher er den Nachweis versucht, dass dieser Körper, welchem meistens die Formel



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

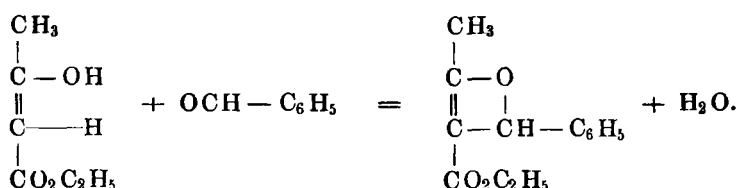


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 116.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 266, 52.

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

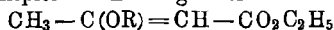
besitzen¹⁾. Auch für den freien Acetessigäther habe ich eine Zeit lang die Geuther'sche Formel vertheidigt und zu ihrer Stütze darauf hingewiesen, dass der Aether gegen Benzaldehyd ein anderes Verhalten zeigt, als es von einem Acetoncarbonsäureäther erwartet werden sollte. Denn während Aceton sich mit Benzaldehyd leicht und glatt zu Dibenzalacetone verbindet, liefert der Acetessigäther nur ein Monobenzalderivat. Die Methylgruppe des Aethers scheint also nicht befähigt, einen Benzalrest aufzunehmen und verhält sich in dieser Beziehung anders, als die Methylgruppen der Ketone. Zur Erklärung dieser Thatsache glaubte ich die Entstehung des Monobenzalacetessigäthers durch folgendes Schema ausdrücken zu sollen:



Ein zwingender Grund für die Geuther'sche Formel leitet sich indess daraus nicht her; denn angenommen selbst, dass der Benzalacetessigäther die angegebene Constitution besitzt, was noch nicht sicher feststeht, so kann, wie dies Michael²⁾ ausgeführt hat, die Bildung eines solchen Körpers schliesslich auch mit der Ketonformel in Einklang gebracht werden.

Die Schwierigkeit in der Beurtheilung der Constitution des Acetessigäthers liegt darin, dass, wie man es jetzt als zweifellos festgestellt betrachten kann und wozu auch Nef durch Untersuchung des Phenylhydrazids einen dankenswerthen Beitrag geliefert hat, zweierlei Arten von Abkömmlingen aus dem Acetessigäther erhaltbar sind, Derivate des eigentlichen Acetoncarbonsäureäthers und solche des Oxycroton-

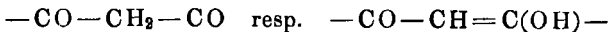
¹⁾ Auf die Constitution des Natracetessigäthers ist im Folgenden nicht weiter eingegangen; mit Michael (Journ. für prakt. Chem. 37, 473) bin ich der Ansicht, dass diese Frage zu trennen ist von derjenigen nach der Structur des Acetessigäthers selbst. Umsetzungen wie diejenige des Phenolnatriums mit Diazobenzolchlorid zu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$ und zahlreiche andere zeigen, dass der mit dem Metallatom einer organischen Verbindung sich austauschende Rest nicht nothwendig an die Stelle zu treten braucht, welche vorher das Metall einnahm. Solche abnorm verlaufende Reactionen, wie sie bei dem Phenolnatrium die Ausnahme bilden, können beim Natracetessigäther, als Folge von dessen eigenthümlicher Constitution, vielleicht die Regel sein. Ein sicher festgestelltes Beispiel der Bildung einer Verbindung



aus dem Natracetessigäther ist in der vorigen Abhandlung enthalten.

²⁾ loc. cit. S. 479.

säureäthers. Die Bildung einer Klasse von Verbindungen muss also jedenfalls auf Umlagerungen zurückgeführt werden, über deren Natur, da die Zwischenproducte in der Regel nicht isolirbar sind, man nur Vermuthungen hegen kann. Immer verbleibt dann die missliche Frage, welche Klasse von Abkömmlingen man als maassgebend für die Constitution der Muttersubstanz betrachten soll. Dass auf diesem Wege keine sichere Auskunft gewinnbar ist, zeigt der Umstand, dass die angegebene Frage von dem Einen in diesem, von dem Anderen in jenem Sinne beantwortet wird. Giebt man diesen Weg als aussichtslos auf, so bieten sich zwei andere dar. Zunächst die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, die wohl in Zukunft, nach Ansammlung eines grösseren Vergleichsmaterials, hauptsächlich zur Entscheidung derartiger Fragen herangezogen werden wird. Der andere Weg besteht darin, dass man Verbindungen darstellt, welche zweifellos die im Acetessigäther supponirten Atomcombinationen



enthalten, und deren Verhalten mit dem des Acetessigäthers vergleicht. Zeigt sich dann, dass Körper, welche unzweifelhaft der zweiten Formel entsprechen, ganz andere Reactionsverhältnisse darbieten als der Acetessigäther, so kann dieser nicht eine analoge Constitution besitzen und muss als ein wahrer Keton säureäther betrachtet werden.

Beide Wege führen nun übereinstimmend zu dem Resultat, dass der Acetessigäther, im Gegensatz zu der Geuther-Nef'schen Ansicht, die Formel $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ besitzt.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Aethers ist schon von Brühl¹⁾ darauf hingewiesen worden, dass das refractrometrische Verhalten zu Gunsten der Ketonformel spricht. Der Unterschied in den berechneten Molecularrefractionen (31.53 resp. 31.78 gegen 32.55 resp. 32.72) ist allerdings nicht gross, wenn er auch, wie Brühl versichert, ausserhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt. Viel erheblicher ist, worauf mein Freund W. H. Perkin jun. mich aufmerksam zu machen die Freundlichkeit hatte, die Differenz in den magnetischen Molecularrotationen, wie letztere sich auf Grundlage der schönen und umfangreichen Untersuchungen von W. H. Perkin sen. für die beiden Formeln berechnen lassen. Als Beispiel sei hier die Ableitung der magnetischen Molecularrotation des Acetoncarbonsäureäthers $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ aus derjenigen des Acetons mitgetheilt. Die letztere ist von Perkin jun. zu 3.514 gefunden worden; der Zuwachs, den die Molecularrotation erfährt, wenn ein am Kohlenstoff befindliches Wasserstoffatom durch die Gruppe COOC_2H_5

¹⁾ Diese Berichte XXV, 366.

ersetzt wird, ist eine nahezu constante Grösse, wie folgende Beispiele zeigen:

M.-R. ¹⁾ für Ameisenäther	3.564
M.-R. für H ₂	0.508
	<hr/>
	3.056.
M.-R. für Capronsäureäther	8.509
M.-R. für Pentan	5.638
	<hr/>
	2.871.
M.-R. für Bernsteinsäureäther	8.380
M.-R. für Propionsäureäther	5.452
	<hr/>
	2.928.
M.-R. für Malonsäureäther	7.410
M.-R. für Essigäther	4.462
	<hr/>
	2.948.

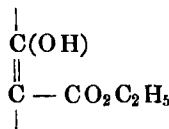
Als Mittel aus diesen Zahlen ergibt sich 2.951; es berechnet sich also die Molecularrotation für CH₃ — CO — CH₂ — COOC₂H₅ zu 3.514 + 2.951 = 6.465.

Fast zu demselben Resultat gelangt man, wenn man, vom Essigäther ausgehend, der für diesen Körper ermittelten Molecularrotation den Zuwachs zuaddirt, welcher bei anderen Verbindungen stattfindet, wenn ein Wasserstoffatom durch den Acetylrest ersetzt wird. Als Mittel mehrerer Rechnungen wurde hier der Werth 6.497 erhalten.

Für den Oxycrotonsäureäther dagegen stellt sich, welchen Vergleich man auch zu Grunde legt, der Werth bedeutend höher; zwei Rechnungen ergaben hier 8.109 und 8.167.

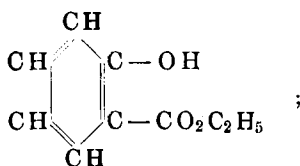
Die von Perkin sen. gefundene Molecularrotation des Acetessigäthers ist 6.501; sie stimmt also mit der für die Ketonformel sich berechnenden (6.481 als Mittel aus den obigen Zahlen) fast genau überein.

Giebt man dem Acetessigäther mit Geuther und Nef die Formel CH₃ — C(OH) = CH — CO₂C₂H₅, so muss es doch auffallen, dass die in ihm angenommene Hydroxylgruppe nicht durch die Reactionen nachweisbar ist, durch welche sie sonst leicht und sicher erkannt werden kann. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid führen selbst beim Erhitzen den Aether nicht in eine Acetylverbindung über. Die von Nef im Acetessigäther angenommene Atomgruppierung



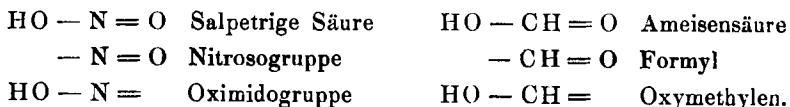
¹⁾ M.-R. = Molecularrotation.

ist, wenn man die Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde legt, im Salicylsäureäther enthalten:

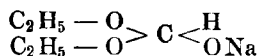


von letzterem aber weiss man, dass er in seinem Verhalten durchaus von dem Acetessigäther abweicht. Dagegen kann zwar eingewandt werden, dass aromatische Hydroxylverbindungen nicht ohne weiteres mit aliphatischen vergleichbar sind; auch haben ja v. Baeyer's Untersuchungen das Vorhandensein von eigentlichen Doppelbindungen im Benzolkern ziemlich unwahrscheinlich gemacht. Sicher kann die Frage nur entschieden werden, wenn es gelingt, Verbindungen der angegebenen Art mit offener Kette darzustellen und ihr völlig verschiedenes Verhalten von dem des Acetessigäthers darzuthun.

Diese Lücke ist nun ausgefüllt worden durch eine Arbeit, welche ich vor zwei Jahren und zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. W. Bishop über die Constitution der sogenannten Formylderivate der Ketone und der Säureäther ausgeführt und in den Sitzungsberichten der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften ¹⁾ veröffentlicht habe. In dieser Abhandlung, die den meisten Fachgenossen wohl nur durch einen kurzen Auszug in diesen Berichten ²⁾ bekannt geworden ist, habe ich gezeigt, dass die erwähnten Körper keine eigentlichen Formyl-, sondern Oxymethylenverbindungen sind; nicht das Radical Formyl ist in ihnen enthalten, sondern die Gruppe $>\text{CH}(\text{OH})$, welche sich zum Formyl verhält wie die zweiwerthige Oximidogruppe zum einwerthigen Nitrosores:



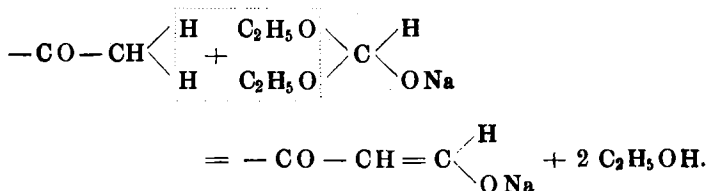
Die Entstehung solcher Oxymethylenverbindungen aus einem wahren Formylderivat, dem Ameisenäther, ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass dieser sich mit dem als Condensationsmittel dienenden Natriumäthylat zu einem Additionsproduct:



¹⁾ Jahrgang 1890, 445; Bishop, Inauguraldissertation, München 1890.

²⁾ Diese Berichte, Referate XXIV, 86.

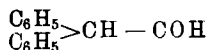
verbindet; die Umsetzung mit der in den Säureäthern und Ketonen enthaltenen Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_3$ (resp. $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$) erfolgt dann nach dem Schema:



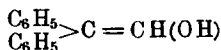
Die so resultirenden Verbindungen $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}(\text{OH})$ und $-\text{CO}-\text{C}(\text{R})=\text{CH}(\text{OH})$ sind meines Wissens die ersten¹⁾, welche die Erlenmeyer'sche Regel durchbrechen, dass der in offenen Ketten enthaltene Complex $>\text{C}=\text{CH}(\text{OH})$ sich allemal in die Aldehydform $>\text{CH}-\text{COH}$ umlagern müsse. Im Gegentheil zeigt sich, dass, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $\text{R}-\text{CH}_2-\text{COH}$ ein Wasserstoffatom der Methyl- resp. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist, dadurch eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform bedingt wird²⁾:

¹⁾ Die Angaben über die Existenz des Vinylalkohols bedürfen wohl noch weiterer Bestätigung.

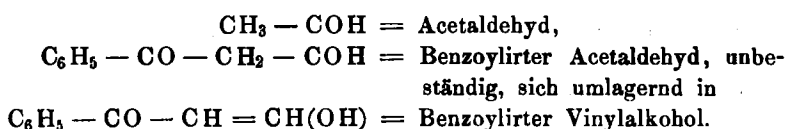
²⁾ Dasselbe, was hier durch den Eintritt eines stark negativen Radicals bewirkt wird, scheint auch beim Ersatz zweier Wasserstoffatome des Acetaldehyds durch zwei (bekanntlich schwächer negative) Phenylgruppen zu erfolgen. Schon Zincke hat bei der Beschreibung des Diphenylacetaldehyds (Ann. Chem. Pharm. 198, 182) seine Verwunderung darüber ausgesprochen »dass einige der erhaltenen Resultate nicht bei einem Körper erwartet werden konnten, welcher durch die Formel:



ausgedrückt werden muss«; sie erklären sich aber leicht, wenn man den Aldehyd als eine Oxymethylenverbindung, also als einen diphenylirten Vinylalkohol



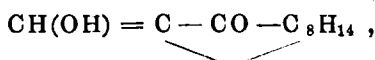
betrachtet. Der Körper giebt bei der Oxydation nicht Diphenylessigsäure, sondern Benzophenon, genau wie Oxymethylenecampher nicht zu Camphocarbonsäure, sondern zu Campherchinon oxydirt wird; beim Erhitzen mit Alkalien entsteht Diphenylmethan, was vollkommen der durch Alkalien bewirkten Rückspaltung des Oxymethylenecamphers in Ameisensäure und Campher entspricht. Eine sichere Entscheidung über die Constitution des »Diphenylacetaldehyds« muss natürlich weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.



Es sind bis jetzt 4 Klassen von Oxymethylenverbindungen bekannt, welche theils von Wislicenus jr., theils von mir und meinen Mitarbeitern durch Einwirkung von Ameisenäther auf den Essigäther, auf die Aether primärer Säuren $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$, auf die Methylketone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{R}$ und die Methylenketone $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}$ dargestellt worden sind:

1. $\text{CH(OH)} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$
2. $\text{CH(OH)} = \text{C(R)} - \text{COOC}_2\text{H}_5$
3. $\text{CH(OH)} = \text{CH} - \text{CO} - \text{R}$
4. $\text{CH(OH)} = \text{C(R)} - \text{CO} - \text{R}$.

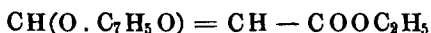
Zur vierten Kategorie gehört der Oxymethylenecampher (früher als Formylcampher oder Campheraldehyd bezeichnet):



für welchen durch die Arbeit von Hrn. Dr. Bishop die Constitution zuerst mit Sicherheit ermittelt wurde. Daran schloss sich die Untersuchung anderer »formylirter« Methylenketone und der »formylirten« Säureäther $\text{CH(OH)} = \text{C(R)} - \text{COOC}_2\text{H}_5$, deren durch Hrn. Dr. Seibert studirtes Verhalten keinen Zweifel liess, dass sie dem Oxymethylenecampher analog constituirt sind. Soweit sind die Resultate bereits in der früheren Abhandlung mitgetheilt und dort ist auch schon, am Beispiel des Oxymethylencamphers und des Camphorcarbonsäureäthers, das durchaus verschiedene Verhalten der »Formylverbindungen« von den 1.3-Ketonsäureäthern ziemlich eingehend besprochen worden. Die weitere Untersuchung hat sich namentlich auf das Oxymethylenaceton, $\text{CH(OH)} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$ erstreckt, während ich die schon begonnene Bearbeitung des Oxymethylenessigäthers $\text{CH(OH)} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ auf seinen Wunsch Hrn. v. Pechmann überliess, welcher seine diesbezüglichen Versuche vor Kurzem mitgetheilt ¹⁾ und dabei auch die Differenzpunkte im Verhalten des Natracetessigäthers und des Natriumformylessigäthers hervorgehoben hat. Bei aller Anerkennung, die ich dieser schönen und werthvollen Arbeit zolle, kann ich indess die Ansicht nicht unterdrücken, dass sie die Oxycrotonsäureätherformel des Acetessigäthers nicht in dem Maasse widerlegt wie die von mir aufgefundenen und zum Theil schon früher mitgetheilten Thatsachen. Denn v. Pechmann basirt seine Schlüsse hauptsächlich auf die Umsetzung des

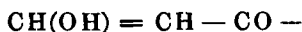
¹⁾ Diese Berichte XXV, 1040.

Natriumformylessigäthers mit Benzoylchlorid, wobei ein neutrales und zweifellos nach der Formel:

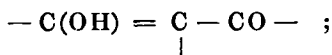


zusammengesetztes Benzoat gebildet wird. Der Rückschluss daraus auf die Constitution des freien Formylessigäthers büsst aber doch erheblich an Beweiskraft ein durch die von Michael und mir festgestellte Thatsache, dass Natracetessigäther mit Chlorkohlensäureäther einen ebenfalls neutralen und zweifellos analog constituirten Aether liefert, so dass, wenn man auf diese Umsetzung den Hauptnachdruck legen wollte, daraus für den Acetessigäther die Nef'sche Formel sich ergeben würde. Die anderen und zutreffenderen Gründe, wie die Acetylirbarkeit und Benzoylirbarkeit der freien Oxymethylenverbindungen $\text{CH}(\text{OH}) = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} -$ und deren Nichtoxydirbarkeit zu einer Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, sind, wie dies übrigens v. Pechmann selbst in loyaler Weise hervorhebt, meinen früheren Arbeiten entnommen oder doch Uebertragungen der dort beschriebenen Reactionen auf andere analog gebaute Körper.

Zum Vergleich mit dem Acetessigäther eignen sich, wie gesagt, am besten die Oxymethylenverbindungen $\text{CH}(\text{OH}) = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} -$ ¹⁾, da diese auch in freiem Zustande beständig und zum Theil sogar unzersetzt destillirbar sind, während die einfacheren



nur als Natriumsalze existiren und bei der Abscheidung aus den letzteren sehr rasch in Condensationsproducte übergehen. Die erst-erwähnten Körper enthalten nun die von Nef im Acetessigäther angenommene Combination einer Kohlenstoffdoppelverbindung mit anliegender Hydroxyl- und Carbonylgruppe



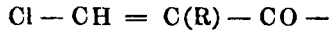
ihr Verhalten ist aber ein von jenem so grundverschiedenes, dass es jeden Gedanken an eine analoge Constitution des Acetessigäthers ausschliesst; sie reagiren eben wie hydroxylhaltige Substanzen. Durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden sie (in freiem Zustande) ebenso leicht wie die Phenole in neutral reagirende, alkalilösliche Acetate und Benzoate $(\text{CH}_3 - \text{CO}) - \text{O} - \text{CH} = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} -$ und $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}) - \text{O} - \text{CH} = \text{C}(\text{R}) - \text{CO} -$ übergeführt; dieselben Benzoate entstehen, wenn man die Natriumsalze in ätherischer Suspension oder nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren in wässrig-alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt. — Die

¹⁾ Die Versuche wurden mit Oxymethylencampher, sowie mit den Oxymethylenderivaten des Phenylessigäthers, Aethylphenylketons und des Desoxybenzoins ausgeführt.

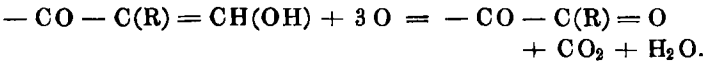
Natriumsalze, mit Jodäthyl erhitzt, tauschen leicht das Natrium aus und geben Oxyäthylverbindungen¹⁾



während bei der Einwirkung von Alkylhaloïden auf Natracetessigäther der Alkylrest stets an den Kohlenstoff tritt. — Durch Phosphor-trichlorid erhält man aus den (freien) Oxymethylenverbindungen Chloride



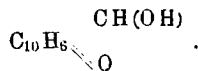
und diese wiederum, mit Natriumalkylaten behandelt, liefern Oxyalkylverbindungen, welche identisch sind mit den aus den Natriumsalzen und Jodalkylen erzeugten. — Die Alkyläther sind durch alkoholisches Kali verseifbar; sie verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Aether der organischen Carbonsäuren; die Alkyläther der Phenole werden bekanntlich von Alkalien nicht zerlegt. — Oxydationsmittel wirken auf die (freien) Oxymethylenverbindungen so ein, dass die Doppelbindung durchschnitten und der Oxymethylenrest durch Sauerstoff ersetzt wird²⁾ (nachgewiesen durch Oxydation des Oxymethylenamphers zu Campherchinon):

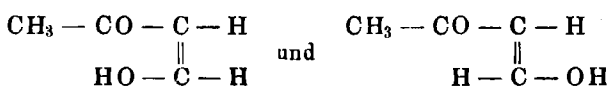


Indem ich bezüglich der Einzelheiten der hier nur im Allgemeinen auseinandergesetzten Reactionen auf eine spätere ausführlichere Veröffentlichung verweise, möchte ich im Folgenden noch einen speciellen Punkt berühren, mit dessen Untersuchung die Herren Dr. Roosen und Sinclair zur Zeit beschäftigt sind. Die in mancher Hinsicht zu Tage tretende Analogie zwischen den Oxymethylen- und den Isonitrosoverbindungen lässt ähnliche Isomerieen voraussehen, wie sie in den letzten Jahren vielfach bei den Oximen beobachtet worden sind; so würden beispielsweise für das Oxymethylenaceton die beiden Configurationen

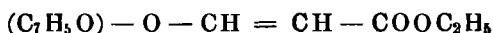
¹⁾ Die Natriumsalze des Oxymethylenacetons und des Oxymethylenacetophenons setzen sich mit Jodmethyl und Jodäthyl nicht um, wenigstens nicht bei 100°.

²⁾ Bemerkenswerth ist die Angabe von Kauffmann (diese Berichte XVI, 686), dass der von ihm aus β -Naphthol und Chloroform dargestellte β -Naphtholaldehyd C_{10}H_8 $\begin{matrix} \text{COH} (\alpha) \\ \text{O} \text{H} (\beta) \end{matrix}$ bei der Oxydation nicht die entsprechende β -Naphtholcarbonsäure, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure β -Naphthochinon liefert; er verhält sich in dieser Hinsicht wie die isomere Oxymethylenverbindung

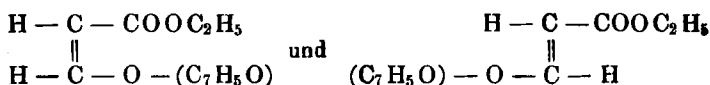




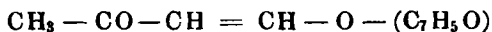
denkbar sein. In der That tritt nun das Benzoat des Oxymethylen-campfers, wie Herr Sinclair constatirt hat, in zwei Modificationen auf, von denen die eine niedriger schmelzende mit Leichtigkeit in die andere höherschmelzende verwandelt werden kann. Aehnliche Verhältnisse sind von Wislicenus¹⁾ bei dem »Formylphenylessigäther« beobachtet worden; ausser dem flüssigen Aether erhielt derselbe einen krystallinischen, welcher beim Erhitzen in den ersteren übergeht. Die Ursache der Isomerie bedarf in beiden Fällen noch der Aufklärung. Wie leicht man übrigens auf diesem Gebiete Täuschungen ausgesetzt ist, geht aus den folgenden von Hrn. Dr. Roosen gemachten Beobachtungen hervor. Schon vor längerer Zeit, noch vor dem Erscheinen der v. Pechmann'schen Abhandlung, hatte derselbe das Benzoat des Formylessigäthers



dargestellt und zwar sowohl durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Aether suspendirte Natriumsalz, wie auch nach der Schotten-Baumann'schen Methode in wässrig-alkalischer Lösung. Der Körper schmolz bei 35°, also ca. 30° höher als die v. Pechmann beschriebene Verbindung²⁾. Der Gedanke lag nahe, dass auch hier eine durch die Formeln



anszudeckende stereochemische Verschiedenheit im Spiele sei und eine Bestätigung hierfür schien das Verhalten des Natrium-Oxymethylenacetons gegen Benzoylchlorid zu liefern, wobei zwei prächtig krystallisirende und alle Kriterien der Reinheit besitzende Verbindungen erhalten wurden, von denen die eine bei 93°, die andere bei 117° schmolz. Die Analyse schien keinen Zweifel zu lassen, dass hier zwei isomere Benzoate des Oxymethylenacetons



vorlagen :

¹⁾ Diese Berichte 20, 2933.

²⁾ Der Körper ist später nochmals unter genauer Innehaltung der von v. Pechmann angegebenen Bedingungen dargestellt worden; anfangs ölig, erstarrte er allmählich zu den bei 35° schmelzenden Krystallen. Danach dürfte die Differenz in den Schmelzpunkten wohl nur einer geringen Verunreinigung der von v. Pechmann erhaltenen Substanz zuzuschreiben sein.

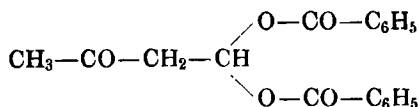
I. Verbindung vom Schmp. 93°		II. Verbindung vom Schmp. 117°		Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ O ₃
C	69.40	69.42	69.33	69.47 pCt.
H	5.24	5.08	5.27	5.26 »

Da indess Versuche, die eine Substanz in die andere umzuwandeln, fehlschlügen, wurden Moleculargewichtsbestimmungen vorgenommen, um festzustellen, ob der eine Körper nicht vielleicht ein Polymeres des anderen sei. Auch diese Ansicht erwies sich als unrichtig; der eine Körper (Schmp. 93°) besass allerdings das Moleculargewicht des Benzoats des Oxymethylenacetons (gefunden 191, berechnet 190); für den anderen bei 117° schmelzenden wurde aber nicht das Doppelte des angegebenen Werthes (380), sondern als Mittel aus mehreren Bestimmungen 313 gefunden. Die letztere Zahl entspricht nun ziemlich annähernd dem Moleculargewicht einer Verbindung C₁₈H₁₆O₅, also einem Additionsproduct von Benzoësäure und dem Benzoat C₁₁H₁₀O₃, dessen procentische Zusammensetzung zufälliger Weise fast genau dieselbe ist wie die des einfachen Benzoats:

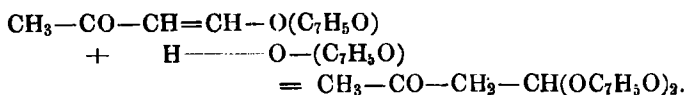
Ber. für C ₁₀ H ₁₁ O ₃		Ber. für C ₁₈ H ₁₆ O ₅	
C	69.47	69.23	pCt.
H	5.26	5.12	»

Der Beweis für diese Beziehung der beiden Substanzen zu einander konnte leicht dadurch erbracht werden, dass wir die niedriger schmelzende Verbindung mit überschüssiger Benzoësäure einige Zeit zusammenschmolzen, wobei Addition und ein fast vollständiger Uebergang in die höherschmelzende Substanz stattfand. In gleicher Weise konnte eine Anlagerung von Benzoësäure an das Benzoat des Oxymethylenacetophenons erzielt werden; bei dem Benzoat des Formyl-essigäthers ist sie uns dagegen nicht gelungen.

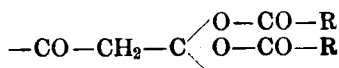
Seinem chemischen Verhalten nach scheint das Dibenzoat die Formel



zu besitzen; die Anlagerung der Benzoësäure an das Monobenzoat muss daher durch folgendes Schema ausgedrückt werden:

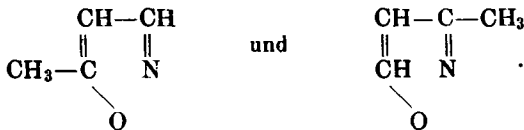


Die Verbindung ist in Alkalien unlöslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Rothfärbung; der Gruppierung

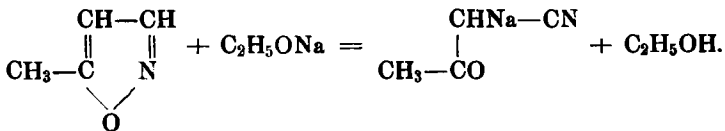


mangeln also die sauren Eigenschaften, welche der Complex $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ besitzt. Man könnte darin einen weiteren Grund sehen für die früher von mir geäußerte Ansicht, dass die Salze des Acetessigäthers und der 1-3-Diketone das Metall am Sauerstoff und nicht am Kohlenstoff enthalten; denn die Fähigkeit der Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$, Salze zu bilden, erlischt, sobald die Verschiebung in die tautomere Form $-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ durch angelagerte Gruppen verhindert oder wenigstens erschwert wird.

Von anderen Umsetzungen des Oxymethylenacetons soll in Kürze noch das von Hrn. Lanzendörffer studirte Verhalten gegen Hydroxylamin erwähnt werden. Ein Oxim (Mono- oder Dioxim) konnte in diesem Falle nicht isolirt werden; es findet sofort die Bildung zweier isomerer Isoxazole statt, des α -Methyl- und des γ -Methylisoxazols¹⁾



Beide Verbindungen sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch, die erste bei 122° , die letztere bei 118° siedend. Wie vorauszusehen war, lagert sich das α -Methylisoxazol beim Vermischen mit alkoholischem Natriumäthylat augenblicklich und schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Natriumsalz des isomeren Cyanacetons um:



Das freie Cyanacetone²⁾ ist eine farblose Flüssigkeit von nur geringer Beständigkeit; gelinde erwärmt, wandelt es sich unter explosionsartigem Aufkochen in die dipolymere Verbindung um, ein Vorgang, der äusserlich lebhaft an die bekannte Polymerisirung der Cyansäure zu Cyamelid erinnert. Bei diesen Eigenschaften ist es nicht zu verwundern, dass alle Versuche, das Cyanacetone aus Chloracetone und Cyankalium zu gewinnen, bisher erfolglos geblieben sind.

¹⁾ Auch mit Phenylhydrazin giebt das Oxymethylenacetone 2 isomere Phenylmethylpyrazole: vergl. Claisen und Roosen, diese Berichte XXIV, 1888.

²⁾ Vergl. auch Holtzwardt, Journ. prakt. Chem. 39, 237.