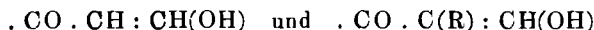


niols und Citrals im grösseren Maassstabe durchgeführt hat, dafür zu besonderem Danke verpflichtet und danken auch unseren Assistenten, den HHrn. DDrn. J. Helle in Greifswald und K. Stephan in Berlin, für die uns bei Anstellung der betreffenden Versuche geleistete Hilfe.

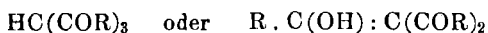
510. L. Claisen: Ueber die Oxymethylderivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In Fortführung meiner Untersuchungen über die Oxymethylenkörper war es mir von Interesse, auch die entsprechenden Abkömmlinge des Acetessigäthers, der 1.3-Diketone und des Malonsäureäthers kennen zu lernen. Schon die einfachen, von den gewöhnlichen Säureäthern und Ketonen derivirenden Oxymethylenverbindungen



haben sich als Substanzen von ausgesprochen saurem Charakter erwiesen; von den Triketonen

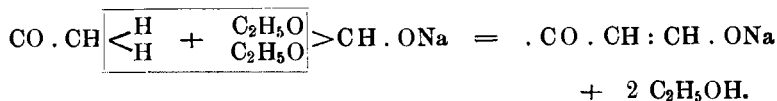


habe ich kürzlich¹⁾ gezeigt, dass sie schon in wässriger Alkalicarbonaten leicht löslich sind; demnach war zu erwarten, dass man in den nach der Formel $(OH)CH:C(CO.)_2$ zusammengesetzten Oxymethylenverbindungen des Acetessigäthers und der 1.3-Diketone zu Körpern gelangen würde, welche bezüglich ihrer Acidität von den eigentlichen Carbonsäuren nicht mehr weit entfernt sind.

Versuche, Verbindungen der erwähnten Art nach dem früher aufgefundenen Verfahren (durch Behandlung mit Ameisenäther und Natrium resp. Natriumäthylat) darzustellen, haben nicht zu dem gewünschten Ziel geführt; es wurden lediglich die Natriumsalze des Acetessigäthers, des Acetylacetons u. s. w. erzeugt, welche auch bei nachfolgendem Erwärmen mit Ameisenäther keine weitere Veränderung erlitten. Aehnliche Erfahrungen scheint Wislicenus jr. gemacht zu haben, da er auf die auch von ihm in Aussicht genommene Condensation des Ameisenäthers mit Acetessigäther und Malonsäureäther später nicht mehr zurückgekommen ist. Man wird sich nun erinnern, dass ich die Vorgänge bei der Condensation des Ameisenäthers mit anderen Säureäthern oder mit Ketonen zurückgeführt habe auf die zunächst stattfindende Bildung eines von der Orthoameisensäure sich ableitenden, durch Zusammentritt von Ameisenäther und Natrium-

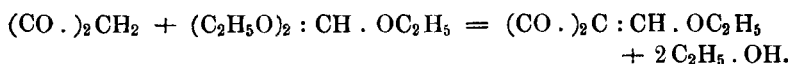
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 184.

äthylat entstandenen Additionsproductes $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$ für dessen weitere Umsetzung mit dem Säureäther oder dem Keton ich das folgende Schema gab:

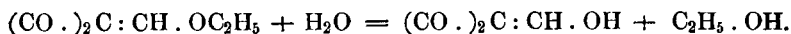


Diese Auffassung des Vorganges legte es nahe, in den obigen Fällen, wo das Verfahren in seiner ursprünglichen und einfachsten Form versagte, andere Derivate der Orthoameisensäure, vor Allem den leicht zugänglichen Orthoameisenäther in Anwendung zu bringen und in der That zeigte sich, dass mit diesem die beabsichtigten Condensationen sehr leicht und glatt ausführbar sind. Mir scheint, dass damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung der Säureäthercondensationen erbracht ist.

Die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf die in Frage stehenden Verbindungen vollzieht sich unter Austritt von 2 Mol. Alkohol nach dem allgemeinen Schema:



Es werden also zunächst nicht die freien Oxymethylderivate, sondern deren Aethyläther erzeugt. Diese Aethoxymethylenverbindungen, wie ich sie im Folgenden bezeichnen werde, sind aber wenig beständig und können, zum Theil schon durch blosses Zusammenschütteln mit Wasser, leicht in Alkohol und die freien Oxymethylenverbindungen zerlegt werden:



Als Condensationsmittel hat sich Essigsäureanhydrid am geeignetsten erwiesen. Es genügt den Acetessigäther oder das Acetylaceton kurze Zeit mit Orthoameisenäther und dem Säureanhydrid unter Rückfluss zu kochen, worauf man den entstandenen Essigäther und die Essigsäure bei gewöhnlichem Drucke abdestillirt und den Rückstand im Vacuum fractionirt; durch einmalige Rectification wird, und zwar in vorzüglicher Ausbeute, ein fast constant siedendes Product gewonnen. Nur im Falle des Malonsäureäthers erfolgt die Condensation schwieriger; das Kochen muss 10—12 Stunden fortgesetzt und der Mischung etwas Chlorzink beigelegt werden.

Da eine eingehende Beschreibung dieser Körper und ihres Verhaltens für später beabsichtigt ist, mag eine kurze Uebersicht über die bis jetzt dargestellten Verbindungen vorläufig genügen.

Aethoxymethylen-Acetessigäther, $(C_6H_8O_3):CH.O C_2H_5$. Farbloses Oel von Glycolconsistenz; spec. Gewicht 1.0736 bei 15°; Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 265—266°, bei 15 mm Druck 149—150°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem krystallinischen, bei 53° schmelzenden (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(4)-carbon-säureäther. Zerfällt mit Wasser in Berührung sofort in Alkohol und

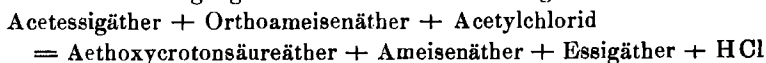
Oxymethylen-Acetessigäther, $(C_6H_8O_3):CH.OH$. Farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.141 bei 15°. Leicht löslich in verdünnten wässrigen Alkalicarbonaten; von der wässrig-alkoholischen Lösung wird blaues Lakmuspapier stark geröthet. Giebt mit Kupferacetat ein blaues krystallinisches Kupfersalz. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 199—200°, unter 21 mm Druck bei 95°.

Aethoxymethylen-Acetylaceton, $(C_5H_6O_2):CH.O C_2H_5$. Flüssig; siedet unter gewöhnlichem Druck bei 256—258°, unter 16 mm Druck bei 141°. Wird durch Wasser sofort zerlegt in Alkohol und

Oxymethylen-Acetylaceton, $(C_5H_6O_2):CH.OH$. Krystallinisch, Schmelzpunkt 47°, Siedepunkt 100° bei 20 mm, 190—200° bei gewöhnlichem Druck. Zerfließt beim Aufbewahren zu einem Oel von eigenthümlich widerwärtigem Geruch. Stärkere Säure noch wie der Oxymethylenacetessigäther.

Aethoxymethylen-Malonsäureäther $(COOC_2H_5)_2:C:CH.O C_2H_5$. Farbloses Oel, welches von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird; Siedepunkt 280°; spec. Gewicht 1.0855 bei 15°.

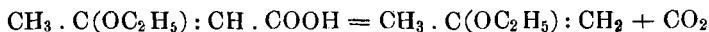
Sonderbarerweise verläuft die Umsetzung des Acetessigäthers mit dem Orthoameisenäther völlig anders, wenn man der Mischung, statt sie mit Essigsäureanhydrid zu erhitzen, Acetylchlorid¹⁾ zufügt und einige Zeit stehen lässt. Bald tritt spontane Erwärmung und schliesslich ein Aufkochen ein; die Rectification ergiebt als Vorlauf Essigäther und Ameisenäther, während aus dem Rückstand durch fortgesetztes Destilliren ein krystallinisches Product von intensivem Anisgeruch erhalten wird, welches bei 31° schmilzt und ganz ohne Zersetzung bei 199—200° siedet. Die Verbindung, welche sich auf diese Weise äusserst leicht und in beliebiger Menge gewinnen lässt, ist identisch mit dem von Friedrich²⁾ schon vor längerer Zeit aus der Chlorcrotonsäure dargestellten Aethoxycrotonsäureäther $CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$. Der Orthoameisenäther hat also unter diesen Bedingungen eine nach der Gleichung:



¹⁾ Dieselbe Umsetzung kann, nach einer Beobachtung des Herrn Driessen, auch durch Erhitzen des Gemenges mit etwas alkoholischer Salzsäure auf 100° erzielt werden.

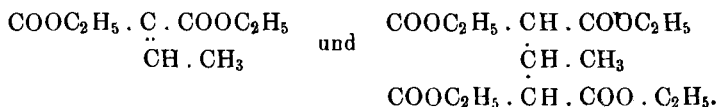
²⁾ Ann. d. Chem. 219, 333.

verlaufende Aethylierung des Acetessigäthers bewirkt, so aber, dass im Gegensatz zu der gewöhnlichen Aethylierung mittelst Natriumäthylat und Jodäthyl nicht der C-äthylirte, sondern der von der labilen Nebenform des Acetessigäthers sich ableitende O-äthylirte Acetessigäther entstanden ist. Aus letzterem habe ich dann durch Verseifung die freie, schon durch Friedrich bekannte, in Wasser sehr schwerlösliche Aethoxycrotonsäure dargestellt und versucht, aus dieser durch Kohlensäureabspaltung nach der Gleichung:



das Aethylderivat des dem Aceton isomeren, an sich nicht beständigen Alkohols $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}_2$ zu gewinnen, welches schon von Faworsky¹⁾ auf andere eigenthümliche Weise (durch Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali) erhalten worden ist. Dies konnte auch leicht durch Destillation der Säure über Kalkhydrat bewirkt werden; die im Destillat enthaltene Verbindung erwies sich durch ihren Siedepunkt 62°, ihre Wasserunlöslichkeit und die sehr charakteristische Spaltung schon mit einprocentiger Schwefelsäure in Aceton und Alkohol als mit der Faworsky'schen völlig identisch. — Ich beabsichtige, diese Aethylierung mittelst Orthoameisenäther auch bei anderen die Atomgruppierung $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ enthaltenden Verbindungen zu versuchen. Bereits ist es Herrn Driessen gelungen, Benzoylessigäther in den correspondirenden Aethoxyäther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ umzuwandeln und daraus die bei 162° schmelzende Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ darzustellen; doch verläuft hier die Reaction bei weitem nicht so glatt wie in dem erst-erwähnten Falle.

In früheren Untersuchungen²⁾ habe ich gezeigt, dass die Aldehyde sich mit Acetessigäther und Malonsäureäther in doppelter Weise zu condensiren vermögen, entweder in äquimolecularem Verhältniss oder in dem Verhältniss von ein zu zwei Molekülen. So tritt beispielsweise Acetaldehyd mit Malonsäureäther je nach den Bedingungen zu Aethylidenmonomalonsäureäther oder Aethylidendimalonsäureäther zusammen:



Die Bildung des letzteren Körpers beruht, wie ich damals nachwies³⁾, auf einem Additionsprocess, indem zuerst Aethylidenmonomalon-

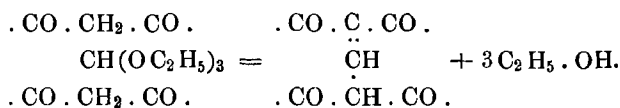
1) Journ. für prakt. Chem. 37, 532 und 44, 215.

2) Ann. d. Chem. 218, 121; 237, 268.

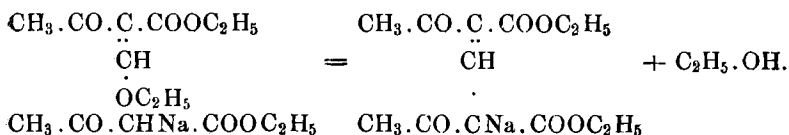
3) Vergl. namentlich die auf meine Veranlassung ausgeführte Arbeit von Komnenos, Ann. d. Chem. 218, 161.

säureäther entsteht, an dessen Kohlenstoffdoppelbindung sich dann ein zweites Molekül Malonsäureäther in Form von H und .CH(COOC₂H₅)₂ anlagert. Später hat Michael¹⁾ gefunden, dass solche Anlagerungen des Malonsäureäthers oder Acetessigäthers an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung viel leichter zu erzielen sind, wenn man jene ersteren in Form ihrer Natriumsalze anwendet.

Dem Verhalten der Aldehyde entspricht nun genau das des Orthoameisenäthers. Schon bei längerem Kochen von (in diesem Falle überschüssig angewandtem) Acetessigäther oder Acetylaceton mit Orthoameisenäther und Essigsäureanhydrid werden als Nebenproducte krystallinische Verbindungen erzeugt, welche die (dem Orthoameisenäther entstammende) Methenylgruppe $\overset{\text{H}}{\text{C}}$ in Verbindung mit 2 Resten des Complexes .CO.CH₂.CO. enthalten:



Viel leichter indessen gelangt man zu solchen »Methenylverbindungen«, indem man zunächst die primären Producte der Reaction, Aethoxymethylen-Acetessigäther oder Aethoxymethylen-Acetylaceton, darstellt und darauf in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalisalze des Acetessigäthers, des Acetylacetons u. s. w. einwirken lässt. Es findet dann, wie bei der Addition des Malonsäureäthers, an den Aethylidenmalonsäureäther, eine (in diesem Falle von Alkoholaustritt begleitete) Vereinigung der beiden Körper statt, z. B.:

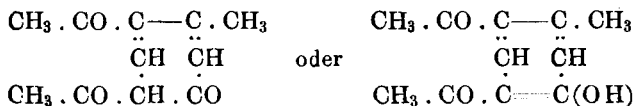


Aus der mit Wasser verdünnten gelben Salzlösung kann dann die freie Methenylverbindung durch Zufügen einer Säure gefällt werden. Der Methenyldiacetessigäther, (C₆H₈O₃):CH.(C₆H₉O₃) — das von Oppenheim und Pfaff²⁾ bei ihrer bekannten Synthese der *m*-Oxyvitinsäure aus Natracetessigäther und Chloroform angenommene nicht fassbare Zwischenproduct — ist krystallinisch und schmilzt bei 96°. Das Methenyldiacetylaceton, (C₅H₈O₂):CH.(C₅H₇O₂), ebenfalls fest und bei 115° schmelzend, kann durch Wasserentziehung leicht in eine schön krystallisierende Verbindung (Schmelz-

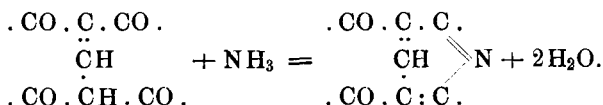
1) Journ. für prakt. Chem. 35, 349; vergl. auch Wislicenus, Ann. d. Chem. 242, 67.

2) Diese Berichte 7, 934.

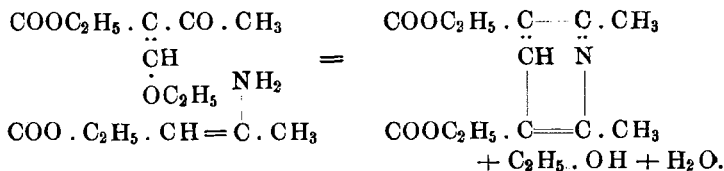
punkt 112^o) C₁₁H₁₂O₃ verwandelt werden, welche, wie es scheint, eine der beiden folgenden Formeln besitzt:



Auf die Condensation der Aldehyde mit 2 Molekülen eines 1.3-Ketonsäureäthers bei Gegenwart von Ammoniak gründen sich bekanntlich die Hantzsch'schen Synthesen von Pyridin- resp. zunächst von Dihydropyridinderivaten, beispielsweise die Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureäthers aus Acetaldehyd, Ammoniak und Acetessigäther. Es ist nun klar, dass auch die Methenylderivate der 1.3-Ketonsäureäther und 1.3-Diketone bei der Behandlung mit Ammoniak mit Leichtigkeit Pyridinabkömmlinge liefern müssen und zwar direct, nicht, wie bei der Hantzsch'schen Reaction, erst auf dem Umwege über die Dihydropyridinderivate:

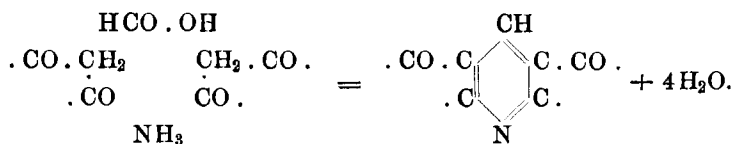


In der That geht Methenyldiacetessigäther mit essigsäurem Ammoniak erhitzt in Dimethylpyridindicarbonsäureäther¹⁾ über und ebenso leicht kann aus Methenyldiacetylaceton durch Stehenlassen der ammoniakalischen Lösung ein Diketon der Pyridinreihe, das $\alpha\alpha'$ -Diacetylutidin (Schmelzpunkt 73—74^o) erhalten werden. In manchen Fällen kann man sich die vorherige Darstellung der betreffenden Methenylverbindungen ersparen; so wird der vorhin erwähnte Dimethylpyridindicarbonsäureäther auch gebildet, wenn man Aethoxymethylenacetessigäther mit Paramidoacetessigäther einige Zeit erhitzt:



Damit stellt sich also dem Hantzsch'schen Verfahren ein zweites, vielleicht ebenso allgemeines zur Seite, welches, wenn man auf die Grundcomponenten zurückgeht und statt des Orthoameisenäthers der Einfachheit halber Ameisensäure setzt, in folgendem Schema seinen Ausdruck findet:

¹⁾ Identisch mit dem von Engelmann sowie von Griess und Harrow auf anderem Wege dargestellten Lutidindicarbonsäureäther; vergl. Ann. d. Chem. 231, 50 und diese Berichte 21, 2740.



Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. W. v. Sékérine für seine eifrige und geschickte Hülfe bei Ausführung der vorstehend mitgetheilten Untersuchung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszudrücken.

511. Hermann Traube: Ueber die Darstellung wasserfreier, krystallisirter Metallsilicate.

(Eingegangen am 13. November.)

Die amorphen, wasserhaltigen Niederschläge, welche man in Metallsalzlösungen auf Zusatz von Natriumsilicat erhält, sind noch wenig untersucht worden. Aus einer Lösung von Zinksulfat wird z. B. durch Na_2SiO_3 amorphes Zinksilicat gefällt, welches, wenn die Natriumsilicatlösung überschüssiges Natron enthält, mit Zinkhydroxyd gemengt ist. Um dieses Zinksilicat krystallisirt zu erhalten, wurde die zuerst von Ebelmen¹⁾ beispielsweise bei der Darstellung des Pyroxens MgSiO_3 angegebene Methode befolgt, welche darauf beruht, dass manche amorphe Körper von Borsäure bei sehr hoher Temperatur aufgelöst werden und nach der Verflüchtigung der Borsäure krystallisirt zurückbleiben. Zu dem Zweck wurde amorphes Zinksilicat, welches auf Zusatz einer möglichst wenig überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Na_2SiO_3 zu Zinksulfat entstanden war, scharf getrocknet und mit dem achtfachen Gewicht geschmolzener Borsäure in einem Platintiegel ungefähr 10 Tage lang der höchsten Temperatur des Porzellanofens ausgesetzt. Ein grosser Theil der Borsäure hatte sich hierbei verflüchtigt; aus der übrig gebliebenen Schmelzmasse wurde durch Auslaugen mit Wasser ein weisses, krystallinisches, in Säuren unlösliches Pulver erhalten. Der Aufschluss gelang erst nach anhaltendem Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat; die Analyse ergab die Zusammensetzung ZnSiO_3 :

Ber. Procente:	ZnO	57.44,	SiO ₂	42.56.
Gef. »	»	57.87,	»	41.91.

Unter dem Mikroskop bildet das Zinksilicat deutliche, wasserhelle Kryställchen, Prismen mit domatischer Endigung, deren optische Ei-

¹⁾ Ebelmen, Ann. de phys. et chim. t. 33, S. 34 (1851).