

acetons wird in harzartige Condensationsproducte verwandelt. Ob sich die Bildung dieser letzteren vermeiden lässt, ist fraglich, da sowohl concentrirte Salzsäure als auch Alkalien bekanntlich auf Ketone, welche Methen- oder Methylgruppen enthalten, stets stark condensirend einwirken.

298. Wilh. Massot: Condensation von Methyl-Aethyl-Keton mit Malonsäure.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig; mitgeth. von J. Wislicenus.]
(Eingegangen am 21. Juni.)

Seite 1225 dieser Berichte habe ich über die Condensation von Aceton mit Malonsäure bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid berichtet. Neben der erwarteten β -Dimethylacrylsäure oder β -Methylcrotonsäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, wurde eine Säure $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$ von $109^\circ - 110^\circ$ Schmelzpunkt erhalten, indessen in so geringer Menge, dass dieselbe nur zu einer einzigen Analyse, aber weder zu vollständiger Reindarstellung noch zu weiterer Untersuchung ausreichte.

Nach dem Aceton habe ich auch andere Ketone in die Reaction einzuführen gesucht, indess mit noch geringeren Ausbeuten an sauren Condensationsproducten. Dafür ergab aber das Methyl-Aethyl-Keton die der Verbindung $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$ homologe Säure $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_4$ in etwas grösserer Menge, so dass eine Reihe von Derivaten derselben untersucht und analysirt werden konnte.

Erbitzt man ein Gemisch von 1 Mol. Malonsäure mit 4 Mol. Methyl-Aethyl-Keton und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so findet anfangs ziemlich lebhaft Kohlensäureentwicklung statt, die am dritten Tage aufhört. Destillirt man hierauf das unveränderte Keton und die entstandene Essigsäure ab, so hinterbleibt eine braun gefärbte Schmiere, welche beim Abtreiben mit Wasserdampf milchig getrübt Destillate liefert, aus denen sich in der Ruhe anfangs ein leichtes gelbliches Oel, später ein Bodensatz von gelben Kryställchen ausscheidet. Die letzteren findet man auch im Rohre des Kühlers in ziemlicher Menge. Da sie im Dampfströme nur sehr schwer flüchtig sind, muss die Destillation mehrere Tage fortgesetzt werden. Die zähen schmierigen Rückstände habe ich, da sich aus ihnen auf einfachere Weise keine reinen Körper isoliren liessen, vorläufig nicht weiter untersucht.

Sämmtliche krystallinischen Abscheidungen wurden auf dem Filter gesammelt und die abgelaufenen Flüssigkeiten ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren krystallinisch er-

starrende Rückstände, welche sich in nichts von den auf dem Filter gesammelten Massen unterschieden und deshalb mit diesen vereinigt wurden. Die ersten wässrigen Destillate wurden gleichfalls ausgeäthert und gaben ein Oel, bei dessen Rectification im luftverdünnten Raume (bei 40 mm Druck) oberhalb 150° krystallinisch erstarrende Fractionen erhalten wurden, die im Wesentlichen ebenfalls aus den erwähnten gelben Krystallen bestanden.

1. Das krystallinische Condensationsproduct ist eine Säure, die nach dem Abpressen und Trocknen aus warmem Petroläther umkrystallisirt werden kann und dabei ohne Aenderung der Färbung bald den sich nicht weiter ändernden Schmelzpunkt 76° bis 77° annimmt. In reinem Zustande ist sie jedoch farblos. Man gewinnt sie so nur durch längeres Kochen ihrer zunächst intensiv gelb gefärbten Natronlösung mit Thierkohle beim Ansäuern der farblos gewordenen, heiss filtrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure beim Abkühlen in weissen Nadelchen, welche aus Petroläther in stark lichtbrechenden, kleinen Prismen anschiessen, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 76°—77° liegt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9 H_{10} O_4$.

Analyse: Ber. Procente: C 59.38, H 5.46,
Gef. » » 59.56, 59.25, 59.54, » 5.46, 5.41, 5.83.

Mit Hilfe der Siedepunkterhöhung einer Acetonlösung wurde das Moleculargewicht zu 197.64 und 197.11 gefunden, während es sich zu 182 berechnet. Die Ausbeute an diesem in Wasser fast unlöslichen Körper ist sehr gering und betrug nur 8 g aus 540 g Malonsäure und 1500 g Keton. Er ist eine einbasische Säure, denn bei der Behandlung mit überschüssigem Zehntelnormalalkali und nachherigem Zurücktitriren mit Zehntelnormalsalzsäure wurden zur Neutralisation von 0.2026 g Säure 0.0618 g KOH und von 0.2704 g Säure 0.0828 g KOH, d. h. 30.50 und 30.62 Th. anstatt 30.88 Th. Kaliumhydrat auf 100 Th. Säure gebraucht.

Durch längeres Erwärmen der fein zerriebenen Substanz mit Baryumcarbonat und Wasser bis zum Eintritt neutraler Reaction wurde das Baryumsalz dargestellt, welches sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in kleinkrystallinischen Krusten abschied. Die Analyse ergab die Formel $(C_8 H_9 O_4)_2 Ba + H_2 O$.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 3.40 und 3.38 gegen 3.48 pCt. Wasser, während das wasserfreie Salz 27.27—27.31—27.46 statt 27.45 pCt. Baryum ergab.

Erwärmt man die Lösung der Säure in einem Ueberschusse einer verdünnten Sodalösung mit salzsaurem Hydroxylamin 4—5 Stunden lang, so geht sie leicht in ein Monoxim, auch bei starkem Ueberschusse des letzteren Reagenzes nie in Dioxim über. Beim Ansäuern der Salzlösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein voluminöser

weisser, in Aether fast unlöslicher Niederschlag, der aus siedendem absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen, bei 195° — 196° schmelzenden prismatischen Kryställchen gewonnen wurde. Die Analyse ergab der Monoximformel $C_9H_{10}(N.OH)O_3$ entsprechende Werthe.

Analyse: Ber. Procente: C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 54.59, » 5.90, » 7.31.

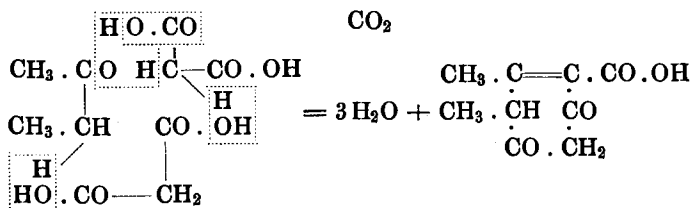
Als eine andere Portion der Säure mit grossem Ueberschuss von Hydroxylaminsalz einen ganzen Tag erhitzt worden war, wurden nach Aussehen und Schmelzpunkt die gleichen Krystalle mit einem Gehalte von 7.47 pCt. Stickstoff gewonnen.

Da auf diesem Wege nur eines der beiden ausser der Carboxylgruppe vorhandenen Sauerstoffatome der einbasischen Säure $C_8H_9O_2.CO.OH$ als Ketonsauerstoff charakterisirt worden war, so konnte das letzte möglicherweise als Hydroxyl vorhanden sein. Um darauf zu prüfen, wurde die Säure in absolut ätherischer Lösung mit 1 Mol. frisch bereitetem Phenylpseudocyanat theils bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen, theils im verschlossenen Glasrohr auf 100° erhitzt. In keinem Falle war der Geruch des Pseudocyanates zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Säure unverändert und in unverminderter Menge wieder erhalten. Nur einmal löste sie sich in warmem Petroläther nicht vollkommen, sondern hinterliess eine kleine Menge eines festen Körpers, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt ganz das Aussehen und fast genau auch den Schmelzpunkt (232° — 233°) des Diphenylharnstoffs (235°) besass. Derselbe ist jedenfalls durch eine Spur Feuchtigkeit aus dem Pseudocyanat gebildet worden.

Eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält die Säure $C_9H_{10}O_4$ daher nicht, und es ist noch immer möglich, dass sie ein Doppelketon ist. Leider reichte das noch vorhandene Material zu weiteren Versuchen nicht mehr aus, so dass ich die Frage nach der Constitution unentschieden lassen muss.

Da Aceton die Säure $C_8H_8O_4$, Methyl-Aethyl-Keton dagegen $C_9H_{10}O_4$ liefert, so muss angenommen werden, dass bei der Bildung beider Homologen nur je ein Molekül des Ketons mit 2 Mol. Malonsäure in Reaction tritt.

Man könnte sich dabei die Bildung einer cyklich geschlossenen Verbindung als etwa nach folgendem, allerdings vorläufig rein hypothetischen Schema



und vielleicht auch tautomeren Formen des letzteren Ausdruckes, verlaufend vorstellen. Der Vorgang würde dann in einige Analogie zur Entstehung der Methronsäure¹⁾ aus Acetessigester und Bernsteinsäure treten. Die Versuche zur Aufstellung der Constitution dieser Säuren werden fortgesetzt.

2. Die flüssigen Condensationsproducte, welche beim Ausäthern der ersten, Oele abscheidenden wässrigen Destillationsantheile gewonnen werden, sind nur zum Theil saurer Natur, denn beim Schütteln mit alkalischen Flüssigkeiten bleibt viel ungelöst. Säuert man nach dem Abfiltriren mit Chlorwasserstoff an, so scheidet sich die Säure wieder ölförmig ab. Auch sie ist kein einfacher Körper, sondern enthält noch gewisse Mengen der festen Verbindung $C_9 H_{10} O_4$ und daneben ohne Zweifel die gesuchte β -Aethylcrotonsäure, $C H_3 > C : CH . CO . OH$, die sich aber bei den geringen Mengen, welche mir zur Disposition standen, nicht vollständig von einander trennen liessen. Der grösste Theil ging bei der Destillation zwischen 190° und 206° über. Aus dieser Fraction wurde durch Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit und Fällern mit Silbernitrat ein weisses amorphes Silbersalz ausgeschieden, welches sich nicht umkrystallisiren liess und 49.56 und 49.59 pCt. Silber lieferte. Bei wiederholtem Fractioniren ging die Hauptmenge zwischen 198° und 200° über. Das aus ihr dargestellte Silbersalz gab 46.47 und 46.85 pCt. Metall. Für die Formel $C_8 H_9 Ag O_2$ berechnet sich 48.86 pCt. Die beim Abdestilliren bis etwas oberhalb 200° zurückbleibenden Antheile erstarrten beim Erkalten krystallinisch und lieferten beim Umkrystallisiren aus Petroläther die bei 76° — 77° schmelzenden Prismen der Säure $C_9 H_{10} O_4$.

Die Ausbeute an flüssiger Säure ist noch geringer als die an fester, denn die Gesamtmenge der von 190° bis 206° siedenden Fraction betrug noch nicht ganz 5 g aus 540 g Malonsäure. Sie wird sich auch nicht wohl wesentlich steigern lassen. Weit aus die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Methyl-Aethyl-Keton und Essigsäureanhydrid auf Malonsäure entstehenden Körper bildet eine zähe, dunkle Schmiere von nicht saurer Natur; dieselbe besteht wahrscheinlich aus Condensationsproducten des Ketons allein.

¹⁾ Fittig, diese Berichte 18, 2526 und 3410.