

vorhanden). Ich muss deshalb bei meiner Ansicht stehen bleiben, dass die geringe Gelbfärbung, welche Cholalsäure schon durch sehr verdünnte Jodlösungen erfährt, nicht auf die Entstehung geringer Mengen der braunen Jodcholalsäure zurückzuführen ist, sondern dass hier eine Adsorptionserscheinung vorliegt, die ja gerade bei Jod ganz und gar nichts Auffälliges ist, wie noch vor Kurzem die Untersuchungen von G. C. Schmidt¹⁾ gezeigt haben.

Gelegentlich der Besprechung meiner Untersuchung über die Jodcholalsäure machte der Referent der »Chem. Centr.« (1895 I. 656) die Bemerkung, es bliebe die noch sehr wahrscheinliche Möglichkeit, dass die Jodcholalsäure in theilweise dissociirtem Zustande in der alkoholischen Lösung bestehe und dass das Jod, welches an dem Gleichgewicht zwischen Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht theilnimmt, als undissociirte Jodcholalsäure in der Lösung existire. Der Herr Referent hat wohl die Spalte 9 der Versuchsreihe 2 übersehen, welche dieser Möglichkeit wegen in die Tabelle aufgenommen wurde; die Constanz der Werthe dieser Spalte spricht gegen das Vorkommen nachweisbarer Mengen Jodcholalsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung.

162. Alexander Meyenberg: Ueber die Condensation von Malonester mit Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Kommenos²⁾ giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, Aceton und Malonsäure mit einander zu condensiren, während das Condensationsmittel, Eisessig, bei Anwendung von Aldehyden gute Dienste leistet. Michael³⁾ versuchte, Ketone auf Natriummalonester einwirken zu lassen, und erhielt krystallisirte Körper, über deren Natur bisher sich keine näheren Angaben finden.

Ich habe versucht, die Methode, welche Claisen⁴⁾ bei der Herstellung von Alkylidenmalonestern mit Erfolg anwandte, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge eines Aldehyds und Malonester, auch mit einem Keton zu erproben, und erhielt bei der Condensation von Aceton und Malonester einen Ester, welcher aus gleichen Molekülen des Ausgangsmaterials unter Austritt von Wasser entsteht.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 56—64 (1894).

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 168.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 56.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 218, 121.

Beim mehrstündigen Kochen gleicher Moleküle Acetanhydrid, Aceton und Malonester, unter Zugabe von etwas Chlorzink, besser beim 14stündigen Erhitzen des Gemenges in einer Druckflasche auf 100° , erhält man nach dem Entfernen der gebildeten Essigsäure, überschüssigen Anhydrids und des Chlorzinks eine ätherische Flüssigkeit (95 pCt. des angewendeten Esters), aus welcher sich durch wiederholtes Fractioniren bei vermindertem Druck (20 mm) neben 50 pCt. unveränderten Malonesters (Sdp. $98-100^{\circ}$), einer Zwischenfraction (Schmp. $100-140^{\circ}$), deren Menge 20 pCt. beträgt, 22 pCt. einer constant bei $140-141^{\circ}$ siedenden Flüssigkeit isoliren lassen.

Dieselbe ist Isopropylenmalonester, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, eine wasserhelle, malonesterartig riechende Flüssigkeit; der Ester siedet bei 120 mm Druck bei $175-178^{\circ}$, bei gewöhnlichem Druck unter beträchtlicher Zersetzung. Er ist in Wasser wenig löslich, entfärbt jedoch fast momentan Permanganatlösung. Die Analyse zweier Präparate aus verschiedenen Darstellungen ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: C 60.00, H 8.00,

Gef. » » 60.33, 59.73, » 7.78, 7.85.

Verseift man den Ester vermittelst conc. Barytlösung, so scheidet sich bald ein in heissem Wasser fast unlösliches Barytsalz ab; die aus demselben gewonnene Säure stellte ein Gemenge einer festen, in Chloroform unlöslichen, und einer öligen, bisher nicht rein erhaltenen Säure dar. Erstere ist die erwartete Isopropylenmalonsäure. Sie schmilzt bei $170-171^{\circ}$ und kann leicht aus einem Gemenge von Aceton und Chloroform schön krystallisirt erhalten werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

Procente: H 5.55, C 50.00.

Gef. » » 5.51, » 49.95.

Die Säure ist zweibasisch. 0.2177 g entsprechen 3.10 ccm Normalnatronlauge. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Na}_2$: 3.02 ccm.

Beim Schmelzen entwickelt sie Kohlensäure und geht in eine noch nicht untersuchte krystallinische Säure über, wahrscheinlich die schon öfters beschriebene Dimethylacrylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$.

Das Silbersalz der Isopropylenmalonsäure ist leicht löslich, das Baryumsalz ist in heissem Wasser fast unlöslich und wird aus der kalt gesättigten Lösung durch Kochen zum grossen Theil als flockiger Niederschlag gefällt; auf diese Weise gereinigt ist es wasserfrei.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{Ba}$.

Procente: Ba 49.11.

Gef. » » 48.95.

Während die Ausbeute bei der Verseifung des Esters mit Barythydrat unbefriedigend ist (40 pCt. der Theorie), liefert die Verseifung mit 40 pCt. starker Kalilauge im Ueberschuss nahezu die berechnete Menge.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde bisher nur eine unangenehm riechende ölige Säure erhalten, anscheinend die entsprechende Oxysäure resp. Aethoxysäure. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Natriumäthylat zu der ätherischen Lösung des Esters bei 0° fällt ein gelblicher krystallinischer Niederschlag aus, der sich durch sein Verhalten als das Additionsproduct von Natriumäthylat an die doppelte Bindung des Esters erwies. Es gelang jedoch bisher nicht, ihn frei von Verseifungsproducten zu erhalten.

Die Condensation von Malonester und Aceton erinnert, was das Resultat anbetrifft, an die jüngst von Stobbe¹⁾ beschriebenen Synthesen aus Ketonen und Bernsteinsäureester mittels Natriumäthylat, bei denen Säuren von der Formel $\begin{matrix} x \\ >C \\ y \end{matrix} \begin{matrix} CO_2H \\ < \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ entstanden. Neben sogenannten sauren Methylengruppen sollen allgemein zum Carboxäthyl in α -Stellung befindliche Methylengruppen auf ihre Fähigkeit geprüft werden, mit dem Carbonyl eines Ketons unter Wasseraustritt zu reagiren.

Voraussichtlich wird der Isopropylmalonester die Fähigkeit haben, ein Molekül Natriummalonester an die doppelte Bindung anzulagern; scheint es doch nach den Erfahrungen von Auwers²⁾ und Michael³⁾, als ob diese Anlagerung von Natriummalonester an fette doppelte Bindungen eine Reaction von ziemlich allgemeiner Gültigkeit sei, auch sind Andeutungen⁴⁾ vorhanden, dass gerade die Anwesenheit der Gruppe :C(CO₂R)₂ besonders diesem Verlauf günstig ist. Die zu erwartende Dinatriumverbindung des 2-Dimethyl-1.3.-propan-tetracarbonsäureesters würde ein willkommenes Material bilden für Synthesen nach Art der Perkin'schen Synthesen von Pentamethylen-derivaten, speciell der Cyclopentan-2-Dimethyl-1.3-Dicarbonensäure, einer »Nor-Camphersäure«, die Richtigkeit der Bredt'schen Anschauungen vorausgesetzt.

Ich möchte mir durch diese vorläufige Mittheilung das Studium dieser Reaction in der angedeuteten Richtung für einige Zeit vorbehalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 281.

²⁾ Auwers, diese Berichte 24, 310, 1934, 2887 etc.

³⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. 35, 349; 45, 55.

⁴⁾ Kommenos, Ann. d. Chem. 218, 161. Aethylidenmalonester addirt beim blossen Kochen ein Molekül Malonester.