

toëssäurechlorid und dem *p*-Chloracetylsalicylsäurechlorid: β -Oxycumarin- und β -Oxynaphthocumarin- α -Carbonsäureester erhalten worden. Aus sieben der Carbonsäureester sind die entsprechenden β -Oxycumarine und β -Oxynaphthocumarine dargestellt worden. Vier dieser Chloride wurden mit Natriumcyanessigester, sechs mit Natriumacetessigester condensirt. Die β -Oxycumaringruppe zusammen mit der β -Naphthoxycumaringruppe zählen daher zur Zeit 26 Vertreter.

Ueber die Ergebnisse dieser Arbeiten werde ich demnächst an anderer Stelle eingehender berichten.

Poppelsdorf-Bonn, Januar 1903.

89. R. Anschütz und W. Bertram: Ueber die Acetyl-glykolsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Chloride aliphatischer Hydroxycarbonsäuren sind nicht bekannt. Wie bei der Salicylsäure wird man als Ersatz für das fehlende freie Säurechlorid bei vielen Reactionen das Chlorid der acetylrten Säure mit Vortheil verwenden, da sich die Acetylgruppe nach der Reaction leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen lässt.

Die einfachste acetylrte aliphatische Hydroxycarbonsäure haben ohne den gewünschten Erfolg verschiedene Forscher darzustellen, versucht, zuerst W. Heintz¹⁾ und später sein Schüler M. Senff²⁾, ausgehend vom Chloressigester. Sie beschrieben den Acetylglykolsäureester und das Calciumsalz³⁾. Neuerdings beschäftigte sich C. Böttinger⁴⁾ mit der Acetylrung der Glykolsäure und der Glyoxylsäure. Die über diesen Gegenstand von ihm veröffentlichte Abhandlung beginnt mit dem Satz: »Die directe Acetylrung der Glykolsäure und der Glyoxylsäure ist meines Wissens bislang nicht geglückt. Ich will gleich bemerken, dass es mir auch nicht gelungen ist, die fraglichen Acetylverbindungen zu erhalten.«

Allein es ist, wie wir fanden, keineswegs schwierig, die Acetyl-glykolsäure aus der Glykolsäure, und zwar quantitativ zu bereiten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 338 [1862]. ²⁾ *ibid.* 208, 270 [1881].

³⁾ Die Angaben in der dritten Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 550, über die Eigenschaften der freien Acetyl-glykolsäure: »Kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol«, beziehen sich nicht auf die Säure, sondern auf das Calciumsalz. Vergl. Ann. d. Chem. 123, 337.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 25, 619 [1900].

Acetylglykolsäure, $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 66—68°, Sdp.₁₂ 144—145° (Badtemperatur 165°) wird in sehr guter Ausbeute erhalten, wenn man Glykolsäure (20 g) mit Acetylchlorid (40 g) unter Rückflusskühlung aufeinander wirken lässt und die Reaction durch gelindes Erwärmen zu Ende führt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Acetylchlorides erstarrt der Rückstand im Kältegemisch zu einem Krystallbrei. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet die Acetylglykolsäure farblose Nadeln, deren Analyse etwas zu niedrige Werthe ergab:

0.1902 g Sbst.: 0.2760 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1537 g Sbst.: 0.2246 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.1722 g Sbst.: 0.2502 g CO_2 , 0.0820 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 40.67, H 5.08.
Gef. » 39.55, 39.70, 39.63, » 5.25, 5.22, 5.29.

Besser stimmende Werthe gab die Analyse der durch Destillation unter stark vermindertem Druck gereinigten und dann aus Benzol umkrystallisirten Säure.

0.2527 g Sbst.: 0.3720 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — 0.2305 g Sbst.: 0.3415 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 40.67, H 5.08.
Gef. » 40.10, 40.40, » 4.94, 5.18.

Die Acetylglykolsäure ist leicht löslich in Aether, Chloroform Aceton, Methylalkohol, Aethylalkohol und in Wasser, aus dem sie sich, im Gegensatz zur Acetylsalicylsäure, unzersetzt umkrystallisiren lässt. Etwas schwerer als in den vorgenannten Lösungsmitteln löst sie sich in Benzol und in Toluol.

Acetylglykolsäurechlorid, $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{COCl}$, Sdp.₁₄ 54° (Badtemperatur 70°), entsteht in glatter Reaction, wenn man zu geschmolzener Acetylglykolsäure Phosphortrichlorid im Ueberschuss zutropfen lässt. Unter Salzsäure-Entwickelung scheidet sich phosphorige Säure ab, von der man nach Vollendung der Reaction abgiesst und unter stark vermindertem Druck rectificirt. Unter gewöhnlichem Druck geht das Acetylglykolsäurechlorid bei 147—160° über, aber nicht, ohne dass ein Theil sich unter Schwärzung des Kolbenrückstandes zersetzt. Das Acetylglykolsäurechlorid ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die das spec. Gewicht 1.2675 hat, einen eigenthümlichen, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, sich unter Salzsäureentwicklung mit Wasser zu Acetylglykolsäure, mit Alkoholen zu Acetylglykolsäureestern umsetzt.

0.1927 g Sbst.: 0.2452 g CO_2 , 0.0709 g H_2O . — 0.3376 g Sbst.: 0.3546 g AgCl .

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3$. Ber. C 35.16, H 3.66, Cl 26.00.
Gef. » 34.81, » 4.10, » 25.98.

Acetylglykolsäureamid, $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{CO.NH}_2$, Schmp. 93—95° (unscharf), entsteht, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine verdünnte ätherische Lösung von Acetylglykolsäurechlorid leitet. Nach einiger Zeit scheidet sich unter gelinder Erwärmung Salmiak aus. Sobald die Reaction beendet ist, filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit warmem Aether aus, engt das ätherische Filtrat ein und kühlt ab, wodurch das Amid in feinen, weissen Nadeln auskrystallisirt. In grösseren, nadelförmigen Krystallen scheidet sich das Amid aus alkoholisch-ätherischer Lösung aus.

0.1084 g Sbst.: 0.1687 g CO_2 , 0.0572 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 41.02, H 5.98.

Gef. » 41.19, » 5.86.

Die vorstehenden Angaben mögen zur Kennzeichnung der Acetylglykolsäure einstweilen genügen. Wir haben, von dem Acetylglykolsäurechlorid ausgehend, eine grössere Anzahl von Acetylglykolsäure-Abkömmlingen bereitet, über die wir zusammen mit den Ergebnissen unserer Studien über die Chloride anderer acetylirter Hydroxycarbonsäuren eingehend in Ann. d. Chem. zu berichten gedenken. Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Acetylmilchsäure unter 11 mm Druck bei 127° und ihr Chlorid unter 11 mm Druck bei 56° siedet.

Poppelsdorf-Bonn, Januar 1903.

90. R. Anschütz und W. Bertram: Ueber den Aufbau der Tetron- α -carbonsäureester und der Tetronsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Wie in der Abhandlung (S. 463): »Ueber eine neue Klasse aromatischer, der Tetronsäure verwandter Verbindungen« mitgetheilt wurde, entsteht durch Umsetzung von Acetylsalicylsäurechlorid mit Natriummalonsäureester der β -Oxycumarin- α -carbonsäureester, aus dem man das β -Oxycumarin, die Benzo- oder Phenyl-Tetronsäure, selbst ohne Schwierigkeit gewinnen kann. Es lag der Gedanke nahe, diese Erfahrungen auf die Chloride aliphatischer Hydroxysäuren zu übertragen. Verliehen die Umsetzungen mit Natriummalonsäureester ebenso wie bei dem Acetylsalicylsäurechlorid, so durfte man erwarten, aus den Chloriden acetylirter aliphatischer α -Hydroxysäuren Körper der Tetronsäuregruppe zu gewinnen.

Von dieser Erwägung ausgehend, liess ich in Gemeinschaft mit meinem Privatassistenten Hrn. Dr. W. Bertram das in der vorher-