

355. Fr. Fichter und Max Goldhaber:
Ueber Aethyl-äpfelsäure.

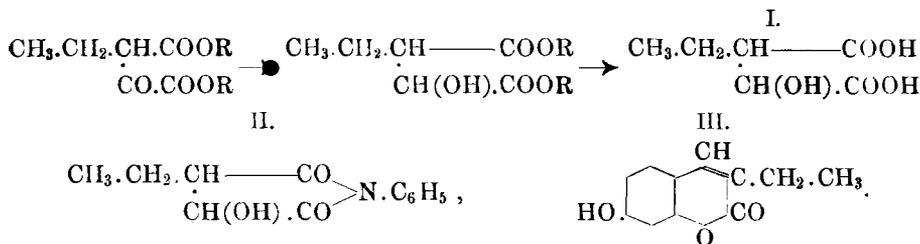
(Eingegangen am 28. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Durch Reduction des Aethyl-oxalessigesters¹⁾ mit Aluminiumamalgam in feuchter ätherischer Lösung²⁾ entsteht der Aethyl-äpfelsäureester, der unter 12 mm Druck bei 133—135° siedet.

$C_{10}H_{18}O_5$. Ber. C 55.01, H 8.31.
Gef. » 55.33, 54.89, » 8.29, 8.28.

Die Verseifung mit 10-procentiger Natronlauge liefert Aethyl-äpfelsäure (I), die aus Aether-Petroläther in hübschen farblosen Prismen vom Schmp. 133—134° erhalten wird.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 44.42, H 6.22.
Gef. » 44.28, » 6.22.



Die Salze eignen sich wenig zur Charakterisirung der Säure, wohl aber das Anil und das Anilid, welche neben einander beim Erhitzen der Aethyl-äpfelsäure mit Anilin entstehen. Das Aethylmalanil (II) krystallisirt aus Wasser in weissen, blättrig verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 142—143°.

$C_{12}H_{13}O_3N$. Ber. C 65.71, H 5.98, N 6.41.
Gef. » 66.05, » 6.22, » 6.70.

Das in viel kleinerer Menge erhaltene Aethylmalanilid ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 203—204°.

$C_{13}H_{20}O_3N_2$. Ber. N 8.99. Gef. N 8.83.

Wir haben mit der Aethyläpfelsäure auch eine Cumarinsynthese ausgeführt. Nach den Vorschriften von v. Pechmann³⁾ wurden äquimolekulare Mengen von Aethyläpfelsäure und Resorcin zusammen

¹⁾ W. Wislicenus und E. Arnold, Ann. d. Chem. 246, 337 [1888].

²⁾ H. Wislicenus und A. Kaufmann empfahlen diese Methode für die Reduction des Oxalessigesters, diese Berichte 28, 1325 [1895].

³⁾ Diese Berichte 17, 932 [1884].

mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Schäumen erhitzt und das Product der ohne weitere Wärmezufuhr stürmisch verlaufenden Reaction mit Hilfe von Eis abgeschieden. Aus Wasser krystallisirt das α -Aethyl-umbelliferon (III) nach dem Reinigen mit Thierkohle in feinen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 123—124°, deren wässrige Lösung hellblaue Fluorescenz zeigt: stärker noch fluorescirt die Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Das α -Aethylumbelliferon reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze: es zeigt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerthe Farbenreaction.

$C_{11}H_{10}O_3$. Ber C 69.45, H 5.30.
Gef. » 69.10, 69.32, » 5.36, 5.45.

Wir hatten die Aethyläpfelsäure dargestellt in der Hoffnung, bei der trocknen Destillation derselben nicht nur eine Abspaltung von Wasser (wie bei den niedrigen Homologen), sondern auch eine solche von Kohlendioxyd zu bewirken und dadurch zur α,β -Pentensäure zu gelangen. Diese Hoffnung erwies sich aber als trügerisch, insofern die Destillation nur zur Bildung zweibasischer ungesättigter Säuren führte: das Hauptproduct war Methyl-citraconsäure¹⁾.

Durch Kochen der wässrigen Lösung dieser Säure mit einer Molekel Anilin erhielten wir das Methyl-citraconanil (IV) in Form feiner Kryställchen, die, aus verdünnter Essigsäure oder aus Alkohol umkrystallisirt, schwach gelbliche, verfilzte Nadeln darstellen und bei 108—109° schmelzen.

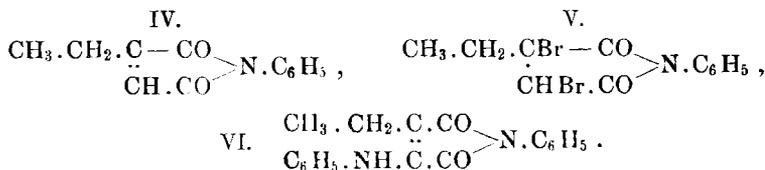
$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. C 71.60, H 5.51, N 6.98.
Gef. » 71.27, » 5.55, » 7.16.

In Chloroformlösung verschluckt das Anil zwei Atome Brom und bildet das aus Eisessig in kräftigen weissen Nadeln vom Schmp. 164—165° krystallisirende Dibrom-äthyl-bernsteinsäureanil (V).

$C_{12}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. Br 44.29. Gef. Br 44.62.

Durch Zusammenschmelzen mit Anilin resultirt daraus das Anilido-methyl-citraconanil (VI), das aus Alkohol in glänzenden, leuchtend gelben Blättchen vom Schmp. 113—114° sich ausscheidet²⁾.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.61. Gef. N 9.89.



¹⁾ Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 33 [1889].

²⁾ Vergl. Fichter und Preiswerk, diese Berichte 35, 1626 [1902].

Neben der Methylcitraconsäure erhält man bei der Destillation der Aethyläpfelsäure noch etwas Methyl-itaconsäure in verzwillingten Prismen vom Schmp. 166—167^o 1).

$C_6H_8O_4$. Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. » 49.70, » 5.84.

Auch ganz geringe Mengen von Methyl-mesaconsäure konnten im Destillationsproduct nachgewiesen werden: mehr von dieser Säure liefert die Aethyläpfelsäure, wenn man sie mit 60-procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler etwa zwei Stunden erwärmt. Die in einer Ausbeute von ca. 7 pCt. erhaltenen feinen Kryställchen von Methyl-mesaconsäure schmolzen bei 194—196^o 2).

$C_6H_8O_4$. Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. » 49.80, » 5.65.

Bei der Darstellung des zu diesen anspruchslosen Untersuchungen über Aethyläpfelsäure nothwendigen Aethyl-oxalessigesters wurden zwei Wege eingeschlagen, indem Oxalester und Buttersäureester einerseits mit metallischem Natrium, andererseits mit Hülfe von alkoholfreiem Natriumäthylat condensirt wurden; die zweite Methode liefert viel bessere Ausbeuten und ein reineres Product, aber beim Arbeiten nach der ersten wurden wir zur Beobachtung eines interessanten rothen Nebenproductes geführt, von dessen näherer Untersuchung die nachstehende Abhandlung berichten soll.

Basel, Mai 1904. Universitätslaboratorium I.

356. Fr. Fichter und Adolf Willmann: Ueber Synthesen dialkylirter Dioxychinone durch Ringschluss.

(Eingegangen am 28. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Darstellung von Aethyl-oxalessigester aus Oxalester und Buttersäureester in ätherischer Lösung unter Mitwirkung von Natriummetall entsteht eine gelbroth gefärbte, in Alkali mit violetter Farbe lösliche Substanz sehr flüchtiger Natur als Nebenproduct, die bei der Destillation des Aethyl-oxalessigesters im Vacuum mit den Dämpfen des Esters übergeht und sich im Destillat in feinen blättrigen Krystallen abscheidet. Bei vielen Versuchen, die angestellt wurden, um ohne Rücksicht auf die Ausbeute an Aethyl-oxalessigester die Bildung der rothen Substanz zur Hauptreaction zu machen, zeigte es sich, dass eine Vermehrung der Menge des Natriums, sowie eine Vermehrung der Menge des Buttersäureesters günstig ist zur Gewinnung des neuen Körpers: immerhin erzielen wir auch nach dem ausprobirten Verfahren noch keine guten Ausbeuten.

1) Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 36 [1889].

2) Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 42 [1889].