

Verbrennung hinzugegebenen Menge Wasserstoffs abgerechnet, so bleiben 41.54 ccm H₂, das ist jener Wasserstoff, welcher bei der Verbrennung verbraucht wurde und deshalb $\frac{2}{3}$ Tle. der Kontraktion sein muß, was auch stimmt.

Dieser Versuch wurde öfters wiederholt, und immer konnte man die Bildung eines Gemisches von N₂O₃ und NO₂ konstatieren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

424. Otto Mumm: Über die »Benzal-aceton-oxalsäure«.

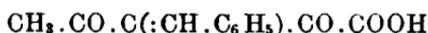
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 6. November 1912.)

In Gemeinschaft mit Bergell habe ich kürzlich¹⁾ über die freie Aceton-oxalsäure berichtet und unter anderem auch ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd beschrieben, das nach folgender Gleichung entstanden ist:

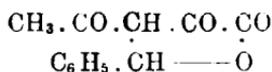


und in dem wir die Benzal-aceton-oxalsäure von der Formel



vermuteten. Dafür sprachen besonders die stark sauren Eigenschaften der Verbindung, dagegen die Tatsache, daß sie die Eisenchlorid-Reaktion²⁾ gibt.

Unsere Annahme hat sich als irrtümlich erwiesen. In Wirklichkeit liegt vielmehr ein mit der Benzal-aceton-oxalsäure isomeres Produkt der Formel:



vor. Die Bildung derartiger Lactone ist zuerst von Claisen und Kerstiens³⁾ bei der Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf Aceton-oxalsäureester beobachtet worden. Etwas später hat dann W. Wislicenus⁴⁾ für sein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Oxal-essigester, das er anfangs⁵⁾ für eine Benzalverbindung gehalten hatte, ebenfalls die Lactonformel angenommen. Einen analogen Stoff hat

¹⁾ B. 45, 3040 [1912].

²⁾ Bergell, Inaugural-Dissertation, Kiel 1912, S. 26.

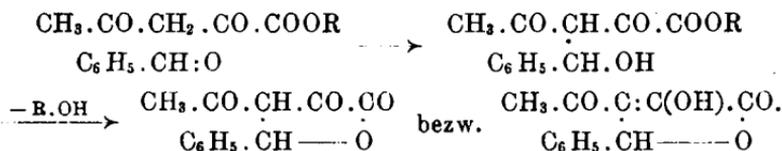
³⁾ Kerstiens, Inaugural-Dissertation, München 1890. Vergl. ferner die kurze Notiz darüber von Claisen, B. 24, 116 [1891].

⁴⁾ B. 26, 2144 [1893].

⁵⁾ Wislicenus und Jensen, B. 25, 3448 [1892].

endlich noch Knoevenagel¹⁾ durch Kondensation von Benzoylbrenztraubensäure-ester mit Benzaldehyd erhalten.

Der Beweis für die Lacton-Struktur unseres Produktes liegt darin, daß der gleiche Stoff auch aus dem Ester der Aceton-oxalsäure und Benzaldehyd entsteht, und zwar sowohl, wenn das Natriumsalz des Esters²⁾, als auch wenn der Ester selbst bei Gegenwart von Piperidin³⁾ zur Reaktion gebracht wird. Die Abspaltung von Alkohol ist nur durch folgenden Reaktionsverlauf zu erklären:



Ruhemann hat der Verbindung den passenden Namen Acetyl-keto-phenyl-paracon gegeben. Trotz der geringen Differenzen im Schmelzpunkt (3° gegenüber v. Falckenstein, 5° gegenüber Ruhemann) ist an der Identität dieses Stoffes mit dem von uns erhaltenen nicht zu zweifeln, da die übrigen Eigenschaften übereinstimmen.

Mein hochverehrter Lehrer, Hr. Geheimrat Claisen, hatte die große Freundlichkeit, mich auf unseren Irrtum brieflich aufmerksam zu machen. Gleichzeitig hat er mich darauf hingewiesen, daß die freie Aceton-oxalsäure, sowie mehrere Salze und Derivate bereits vor 20 Jahren von seinem Schüler Theobald im Münchener Laboratorium dargestellt worden sind, und daß Theobald⁴⁾ seinerzeit die Resultate der Untersuchung in einer Rostocker Inaugural-Dissertation mitgeteilt hat. Da aus der Arbeit nichts weiter publiziert ist, als die von uns zitierten Angaben⁵⁾ über die Herstellung einer wäßrigen Lösung der Rohsäure, ohne daß dabei auf die Möglichkeit einer Isolierung der Säure hingewiesen wird, liegt ein Verschulden unsererseits wegen Übersehens der Arbeit nicht vor.

¹⁾ A. 281, 47 [1894].

²⁾ Vogel von Falckenstein, Inaug.-Dissert., Kiel 1901, S. 67.

³⁾ Ruhemann, Soc. 89, 1236 [1906].

⁴⁾ Theobald, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

⁵⁾ Claisen und Roosen, A. 278, 279 [1894].