

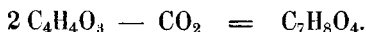
Ueber Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure;

von J. Volhard.

E r s t e A b h a n d l u n g.

Dilacton der Acetondiessigsäure.

Erhält man Bernsteinsäure längere Zeit im Sieden, so verliert dieselbe nicht nur Wasser, sondern auch Kohlendioxyd; sie geht dadurch zum grofsen Theil in einen neutralen, schön krystallisirenden Körper*) über, ein Doppellacton von der Zusammensetzung gleich Bernsteinsäureanhydrid weniger $\frac{1}{2}$ Mol. Kohlendioxyd :



Dasselbe Lacton entsteht auch aus Bernsteinsäureanhydrid bei anhaltendem Erhitzen; doch wird hierbei aufser Kohlendioxyd auch Wasser abgespalten unter Bildung öliger und harziger Zersetzungsproducte.

*) Ich habe diesen neutralen Körper beobachtet (diese Annalen **242**, 149) bei Versuchen Bernsteinsäureanhydrid nach Burcker (Ann. chim. phys. [5], **26**, 435) darzustellen. Burcker empfiehlt hierzu wiederholte Destillation des Hydrats, man erhalte so 75 bis 80 pC. reines Anhydrid. Dieser Angabe habe ich a. a. O. widersprochen, da mir die wiederholte Destillation des Hydrats nur Gemische, welche höchstens 70 pC. Anhydrid enthielten, geliefert hatte. Gleichwohl ist Burcker's Angabe, wie ich seitdem gefunden habe, für bestimmte Bedingungen richtig, nämlich für kleine Mengen und sehr rasche Destillation. Die Ausbeute an Anhydrid wird um so geringer, je langsamer man destillirt und je gröfsere Mengen man in Arbeit nimmt; bei Anwendung von 300 bis 400 g Säure sinkt die Ausbeute schon auf 50 bis 55 pC. und bei noch gröfseren Mengen erhält man nach diesem Verfahren kaum mehr ein reines Anhydrid; zur Darstellung gröfserer Mengen wendet man sehr viel zweckmäfsiger Phosphorsuperchlorid an nach der von mir a. a. O. gegebenen Vorschrift.

Bei der Destillation der Bernsteinsäure häuft sich das Doppellacton in der Retorte an; erst wenn das Destillat bräunlich wird, beginnt das Lacton mit in die Vorlage überzugehen; unterbricht man jetzt die Destillation, so findet sich die Hauptmenge des Lactons im Rückstand.

Um das Doppellacton herzustellen erhält man Bernsteinsäure mehrere Stunden lang in gelindem Sieden. Zweckmäßig verwendet man hierzu tubulirte Retorten von Kaliglas mit weitem, nicht zu langen Hals, deren Bauch mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Lehm und Sand überzogen ist. Solche „beschlagene“ Retorten habe ich wochenlang anhaltend in Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, namentlich das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine Operation aushält. Die Retorte wird derart auf einen Gasofen gelegt, daß die Destillationsproducte nicht zurück fließen. Man erhält in ruhigem Sieden. Die kochende Säure färbt sich nach und nach gelb und braun, allmählich dunkler werdend. Wenn nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen eine Probe nach dem Erkalten nicht mehr fest wird, sondern butterartig schmierig bleibt, aber bevor weitgehende Verharzung eingetreten ist, gießt man in eine Porcellan- oder Metallschale aus. Die erkaltete braunschwarze Masse wird zerdrückt und mit Chloroform gekocht, in welchem das Lacton sehr leicht, das Bernsteinsäureanhydrid nur wenig löslich ist. Man läßt erkalten und filtrirt die chloroformige Lösung von dem auskrystallisirten Anhydrid ab. Dieses Ausziehen mit Chloroform wird mehrmals wiederholt. Aus den vereinigten Auszügen wird sodann das Chloroform abdestillirt und der hierbei bleibende Rückstand mit Wasser gekocht, wodurch er unter Hinterlassung von wenig braunschwarzem schmierigen Harz in Lösung geht. Aus der braunen, nach dem Erkalten trüben wässerigen Lösung nimmt man das Lacton wieder durch Schütteln mit Chloroform auf. Beim Abdestilliren des Chloroforms aus diesen Auszügen

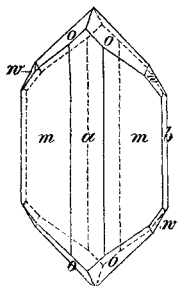
hinterbleibt ein braunes Oel, aus welchem die letzten Reste des Chloroforms nur schwer entweichen; man muß dasselbe in offener Schale anhaltend auf dem Wasserbad erwärmen. Nach längerem Stehen erstarrt der Rückstand zu einem braunen Kuchen, welcher zwischen Filtrirpapier tüchtig ausgepresst wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich aus kochendem Weingeist erhält man den Körper farblos in glänzenden Krystallblättern. In großen farblosen durchsichtigen prismatischen Krystallen schießt das Lacton an beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in einem Gemisch von Weingeist und Chloroform.

Für die Krystallbestimmungen bin ich Herrn Dr. A. Fock, Berlin, verpflichtet. Derselbe theilt mir über die Krystallform des Dilactons mit :

„Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,3469 : 1 : 0,9816.$$

Beobachtete Formen : $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \{010\} \infty \check{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $o = \{144\} \check{P} 4$ und $w = \{164\} \frac{3}{2} \check{P} 6$.



Die farblosen glänzenden Krystalle zeigen prismatischen Habitus und sind bis 10 mm lang und 5 mm breit (s. Fig.).

Das Brachypinakoid b tritt nur selten auf als höchst schmale Abstumpfung des spitzen Prismenwinkels, das Makropinakoid ist dagegen regelmässig vorhanden und stets von erheblicher Ausdehnung. Von den Endflächen wurde die Pyramide w nur an wenigen Individuen beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$38^{\circ}16'$	—
$a : o = (100) : (144) =$	$63^{\circ}13'$	—
$b : o = (010) : (144) =$	$51^{\circ}13'$	$51^{\circ}18'$

	Beobachtet	Berechnet
o : o = (144) : ($\bar{1}\bar{4}4$) =	100°55'	100°51'
o : m = (144) : (110) =	50°56'	50°54'
o : m = (144) : ($\bar{1}10$) =	77°19'	77°15'
w : b = (164) : (010) =	39°34'	39°45'
w : a = (164) : (100) =	68°20'	68°21'
w : m = (164) : (110) =	—	53°5'
w : m = (164) : ($\bar{1}10$) =	—	84°28'.

Spaltbarkeit deutlich nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a.

2 E = circ. 120° (nach Schätzung).

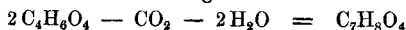
Dispersion der Axen kaum merklich.

Doppelbrechung negativ.^a

Das Wasser, aus welchem das Lacton durch Chloroform ausgezogen wurde, enthält außer Bernsteinsäure noch etwas von der zweibasischen Ketonsäure, von welcher sogleich die Rede sein wird. Wenn man dasselbe mit Barythydrat übersättigt, zur Trockene eindampft und mit wenig Wasser auskocht, so bleibt bernsteinsaurer Baryt zurück, während das Salz der Ketonsäure in Lösung geht; es wird durch Eindampfen gewonnen und durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Der in Chloroform nicht lösliche Rückstand der Schmelze wird aus einer beschlagenen Retorte möglichst rasch destillirt, bis das Uebergehende stark gefärbt kommt; man erhält so ziemlich reines Bernsteinsäureanhydrid von 116 bis 125° Schmelzpunkt.

Aus 980 g roher Bernsteinsäure wurden erhalten 176 g abgepresstes Lacton und 290 g Anhydrid, entspr. 342 g Säure, das ist nach Abzug der wiedergewonnenen Bernsteinsäure 40 pC. der nach der Gleichung :



möglichen Ausbeute an Lacton.

1000 g rohe Bernsteinsäure lieferten 215 g Lacton und 253 Anhydrid, entspr. 46 pC. der berechneten Ausbeute.

710 g 70 procentiges Anhydrid gaben 156 g Lacton, während 200 g fast reines Anhydrid zurückgewonnen wurden, entspr. 43 pC. der berechneten Ausbeute.

Das Dilacton ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Aether, Weingeist, Benzol, Essigäther, weniger leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Eisessig, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, ohne Geruch, Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben; selbst die Lösung in kochendem Wasser ist frisch bereitet neutral, bei anhaltendem Kochen nimmt sie allmählich saure Reaction an.

Das ganz reine Lacton schmilzt bei 75° ; in höherer Temperatur geht es nur zum kleineren Theil unzersetzt über, begleitet von einem nicht erstarrenden Oel; zum größeren Theil verkohlt es. Im luftverdünnten Raum läßt es sich dagegen ohne alle Zersetzung destilliren; unter 15 mm Druck destillirt dasselbe aus einem Bad von 230 bis 240° bei 200 bis 205° Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Durch mehrmalige Destillation erhält man so aus dem bei 65 bis 68° schmelzenden braunen Rohproduct mit sehr geringem Verlust das farblose reine Lacton vom Schmelzpunkt 75° .

Die Zusammensetzung des Dilactons entspricht der Formel $C_7H_8O_4$.

1. 0,3786 g gaben 0,7492 CO_2 und 0,1937 H_2O .

2. 0,3826 g " 0,7620 " " 0,1952 "

	Berechnet für $C_7H_8O_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	53,85	53,97	54,24
H	5,13	5,68	5,67.

Acetondiessigsäure.

Durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O geht das Lacton in eine zweibasische Dicarbonsäure über. Diese Umwandlung erfolgt unvollständig und langsam schon beim Kochen mit Wasser

allein, wie an dem Eintritt saurer Reaction zu ersehen ist; wässerige Alkalien werden durch das Lacton alsbald neutralisirt unter Erzeugung ketonsaurer Salze; die Umwandlung ist von Wärmeentwicklung begleitet, welche bei sehr concentrirter Kalilauge stürmisches Kochen der Flüssigkeit veranlaßt. Auch concentrirte Säuren bewirken die Umwandlung schon in der Kälte. In concentrirter Bromwasserstoffsäure z. B. löst sich das Lacton auf; nach kurzer Zeit beginnt die Lösung sich zu trüben und allmählich scheidet sie einen reichlichen, körnig krystallinischen Niederschlag des Säurehydrates ab. Ebenso verhält sich concentrirte Salzsäure; mit verdünnter Schwefelsäure muß man das Lacton anhaltend erhitzen, am besten auf etwa 120°, um es vollständig in Säure zu verwandeln.

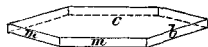
Zur Darstellung der Säure löst man das Lacton in concentrirter Salzsäure, erhitzt im Wasserbad bis die Salzsäure fast ganz verdampft ist und krystallisirt dann aus heißem Wasser. Die Säure bildet dünne farblose Blättchen von großem Glanz, über deren Krystallform Herr Dr. A. Fock folgende Mittheilung macht :

„Krystallsystem : rhombisch.

$$a : b : c = 0,7893 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen : $c = \{001\}$ OP, $b = \{010\} \infty \check{P} \infty$ und $m = \{110\} \infty P$.

Die Krystalle bilden dünne Tafeln (s. Fig.), an welchen außer dem



Brachypinakoid und dem Prisma keine weiteren Formen aufzufinden waren, so daß die Bestimmung der Constanten eine unvollständige bleibt.

Beobachtet

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 76^{\circ}34'.$$

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach dem Brachypinakoid, minder vollkommen nach dem Makropinakoid und nach dem Prisma.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid.

Erste Mittellinie = Axe b.

Axenwinkel sehr groß, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes, in Hinsicht auf die geringe Dicke der Tafeln war aber eine Messung des Winkels nicht möglich.

Dispersion der Axen $v > \rho$.

Doppelbrechung positiv.“

Die Acetondiessigsäure schmeckt und reagirt stark sauer; sie ist in kaltem Wasser, in Aether und ätherischen Lösungsmitteln schwer, in Aceton etwas, in Chloroform kaum, in Benzol nicht, in heißem Wasser und in Weingeist leicht löslich. Sie schmilzt bei 143° . Bei höherer Temperatur kommt sie unter Zersetzung in's Kochen; das flüssige, anfänglich farblose, bei fortgesetzter Destillation gelbe, mehr und mehr dunkel gefärbte Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer von wenig Oel durchtränkten Krystallmasse.

Die letztere ist nichts anderes als das schon beschriebene Dilacton. Bei Destillation der Säure und des Dilactons verbreitet sich ein penetranter Geruch, ähnlich demjenigen, welcher bei Destillation der Citronensäure sich bemerklich macht. Auf dem Platinblech erhitzt, giebt die Säure im Hals kratzende Dämpfe, deren Geruch etwas an gebackene Rosinen erinnert.

Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche der Formel $C_7H_{10}O_5$ nahe kommen.

1. 0,2987 g gaben 0,5160 CO_2 und 0,1645 H_2O .
2. 0,8635 g „ 1,5128 „ „ 0,4543 „
3. 0,5429 g „ 0,9458 „ „ 0,2862 „

	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	48,26	47,12	47,78	47,52
H	5,75	6,12	5,84	5,86.

Es ist mir nicht gelungen, die Ursache des stets beobachteten Ausfalls im Kohlenstoffgehalt aufzufinden; die Analyse der Salze läßt gleichwohl über die Zusammensetzung der Säure nicht den mindesten Zweifel.

Salze der Acetondiessigsäure.

Die Acetondiessigsäure ist eine starke und ausgesprochen zweibasische Säure.

Die *neutralen Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Neutrales acetondiessigsäures Kalium. — Die mit Kaliumcarbonat neutralisirte Lösung der Säure, im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, bildet eine undeutliche krystallinische Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird das Salz durch Weingeist als ein nicht erstarrender, mit Weingeist nicht mischbarer Syrup gefällt.

Das *sauere Kaliumsalz* fällt aus der stark eingeeengten Lösung auf Zusatz von viel Weingeist als ein weißes krystallinisches Pulver, welches nach dem Auswaschen mit Weingeist stark sauer reagirt; es ist wasserfrei.

0,3115 g lufttrocken verloren bei 140° 0,001 g und hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1260 g K_2SO_4 , entspr. 0,05656 K.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9O_5K$	
K	18,44	18,22.

Neutrales acetondiessigsäures Natrium bildet unregelmäßig geformte Täfelchen; es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0,3146 g verloren bei 110° 0,025 Wasser und gaben 0,1849 Na_2SO_4 , entspr. 0,0599 Na.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9O_5Na_2, H_2O$	
H_2O	7,63	7,95
Na	19,50	19,04.

Das *saure Natriumsalz* wird beim Verdunsten der wässrigen Lösung in prismatischen Kryställchen erhalten. Bei 100° fängt es an Wasser zu verlieren; aber auch nach längerem Erhitzen bei 130° entspricht der Gewichtsverlust noch nicht $\frac{1}{3}$ Mol. Wasser; nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen bei 170° war es schwarz geworden. Es scheint demnach wasserfrei zu sein und schon bei verhältnißmäfsig gelindem Erhitzen zersetzt zu werden.

1. 0,4243 g 2 Stunden bei 100° erhitzt verloren 0,0118 g, bei 130° 0,0125 g und hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1526 Na_2SO_4 , entspr. 0,04943 Na.
2. 0,2856 g verloren bei 100° 0,0078, bei 130° 0,0082 g und gaben 0,1026 Na_2SO_4 , entspr. 0,03324 Na.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_7\text{H}_9\text{NaO}_5$		1.	2.
Na	11,73	11,65	11,64.

Das *neutrale Ammoniaksalz* fällt als ein Krystallmehl, wenn man die Säure in möglichst starkem Ammoniakwasser löst und die Lösung mit viel Weingeist versetzt; aber schon unter den Abfiltriren und Trocknen verliert es Ammoniak, indem es theilweise in saures Salz übergeht. Auf dem Wasserbad eingedampft, hinterläßt die Lösung des Neutralsalzes fast nur saures Salz; selbst beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur krystallisirt aus der alkalisch reagirenden und nach Ammoniak riechenden Lösung ein sauer reagirendes Gemenge von saurem und neutralem Salz.

Das *saure Ammoniaksalz* läßt sich aus wässrigem Weingeist umkrystallisiren; es bildet durchsichtige dünne gestreifte Blättchen von anscheinend quadratischer Begrenzung. Es ist wasserfrei. Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Platinsalmiak abfiltrirt, mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und getrocknet. Zur

Controle wurde auch das beim Verglühen zurückbleibende Platin bestimmt.

0,5502 g gaben 0,6480 Platinsalmiak (entspr. 0,04093 N), welcher 0,2828 Pt (entspr. 0,04072 N) hinterliefs.

	Berechnet für $C_7H_9NH_4O_5$	Gefunden	
N	7,33	7,44	7,40.

Baryumsalz. — Versetzt man eine Lösung des Lactons in kochendem Wasser, welche neutral reagirt, mit Barytwasser, so verschwindet dessen alkalische Reaction sofort, und man braucht viel Baryt bis alkalische Reaction sich einstellt. Bei Anwendung von rohem gelbgefärbtem Lacton färbt sich die Lösung, sobald sie alkalisch wird, dunkel gelbbraun. Man kocht zuletzt mit einem Ueberschufs von Baryt, fällt durch Kohlensäure und dampft ein. Beim Erkalten der concentrirten Lösung erhält man das Salz als weifse krystallinische Masse oder in kugeligen Warzen, unter dem Mikroskop durchsichtige dünne vierseitige Prismen, von einem gemeinsamen Mittelpunkt stachelig nach allen Seiten ausstrahlend und am freien Ende durch eine schief aufgesetzte Endfläche zugespitzt. Das Salz enthält Krystallwasser. Dampft man seine Lösung zu weit ein, so hinterbleibt ein zähes durchsichtiges Gummi, welches durch Zusatz von etwas Wasser zum Erstarren gebracht wird. Hat man das Salz aus rohem Lacton dargestellt, so reinigt man es durch anhaltende Digestion mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser. Es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und beim Erkalten der heifsen Lösung krystallisirt nicht viel aus; man mufs daher wiederholt eindampfen und längere Zeit stehen lassen, um gröfsere Mengen des krystallisirten Salzes zu gewinnen. Durch Weingeist wird es ans der wässerigen Lösung gefällt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_8O_5Ba, 2\frac{1}{2} H_2O$. 2 Mol. Wasser verliert es bei wenig über 100° ; der letzte Rest des Wassers, $\frac{1}{2}$ Mol., entweicht bei 150° nur sehr langsam, rasch bei 180° ,

ohne dafs die hohe Temperatur eine sonstige Zersetzung des Salzes hervorruft.

1. 0,6628 g lufttrocken verloren bei 180° 0,0831 g und gaben 0,4360 BaSO₄.
2. 0,6007 g verloren bei 180° 0,0754 g und gaben 0,3955 BaSO₄.
3. 0,5367 g verloren bei 120° 0,0490 g, entspr. 9,1 pC., bei 140° 0,0553 g, entspr. 10,3 pC., bei 180° 0,0680 g, entspr. 12,67 pC. und gaben 0,2987 BaSO₄.

	Berechnet für C ₇ H ₃ O ₅ Ba, 2 ¹ / ₂ H ₂ O	Gefunden		
		1.	2.	3.
H ₂ O	12,71	12,54	12,55	12,67
Ba	38,70	38,68	38,71	38,71.

Ein *Barytsalz* mit 2 Mol. Krystallwasser wurde aus dem von dem Rohlacton abgepressten Oel erhalten. Dieses wurde den Presspapieren durch Auskochen mit Chloroform entzogen. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibende Rückstand, ein mit wenig Krystallen durchsetztes Oel, löste sich unter Dunkelbraunfärbung in Barytwasser bis auf eine kleine Menge von festem Harz auf. Nach dem Aufkochen, Behandeln mit Kohlensäure, Entfärben durch Thierkohle, wurde die Lösung zur Trockene gebracht. Beim Wiederaufnehmen in kochendem Wasser hinterblieb ein wenig bernsteinsaurer Baryt, während die Hauptmasse in Lösung ging, in mehreren Antheilen zur Krystallisation gebracht und umkrystallisirt wurde. Es wurden so glänzende harte, unter dem Glasstab knirschende Krusten erhalten, welche unter dem Mikroskop durchsichtige Blättchen ohne deutliche Formen zeigten. Dieses Salz enthält nur 2 Mol. Krystallwasser :

1. 0,8134 g lufttrocken verloren bei 180° 0,0865 g und gaben 0,5479 BaSO₄, entspr. 0,32216 Ba.
2. 0,3325 g verloren bei 180° 0,0354 g und gaben 0,2244 BaSO₄, entspr. 0,13194 Ba.

	Berechnet für C ₇ H ₃ BAO ₅ , 2H ₂ O	Gefunden	
		1.	2.
H ₂ O	10,43	10,63	10,64
Ba	39,71	39,59	39,68.

Das Salz verhält sich ganz wie ein acetondiessigsäures, namentlich läßt seine Lösung auf Zusatz von Zinkchlorid das für diese Säure sehr charakteristische, sogleich zu beschreibende schwer lösliche Zinksalz fallen. Durch Zersetzung mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure wurde aus dem Barytsalz die Säure dargestellt; diese sah aus und verhielt sich wie Acetondiessigsäure und schmolz bei 140 bis 143°; ist demnach nichts anderes als Acetondiessigsäure. Das Barytsalz krystallisirt also unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Wassergehalt.

Calciumsalz. — Die mit kohlenurem Kalk in der Siedehitze vollständig neutralisirte Lösung der Acetondiessigsäure scheidet beim Eindampfen Häute und käsiges Gerinsel ab, welche unter dem Mikroskop bestimmte Formen nicht erkennen lassen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° nicht, bei 140° kaum und erst durch anhaltendes Erhitzen bei 180 bis 190° vollständig ausgetrieben wird.

1. 0,3919 g hatten nach mehrstündigem Erhitzen bei 140° nur 0,0022 g verloren und hinterließen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2302 g CaSO_4 , entspr. 0,0677 pC. Ca.
2. 0,5170 g verloren bei 183 bis 190° 0,0418 g und gaben 0,3025 CaSO_4 , entspr. 0,08897 Ca.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{CaO}_5, \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
H_2O	7,83	—	8,08
Ca	17,39	17,27	17,21.

Das *Strontiumsalz* gleicht dem Kalksalz und scheidet sich erst aus, wenn seine Lösung bis fast zur Trockene abgedunstet wird. Das *Magnesiumsalz* hinterbleibt beim Eindunsten als zäher Syrup.

Das *Mangansalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus der zum Syrup eingedampften Lösung setzt es sich erst nach längerem Stehen als blafsrothe, aus warzenförmig vereinigten

Nädelchen bestehende Masse ab; es enthält 2 Mol. Krystallwasser; seine Lösung ist ohne Reaction auf Lackmus.

1. 0,5027 g lufttrocken verloren bei 130 bis 140° 0,0678 Wasser und hinterließen anhaltend an der Luft geglüht 0,1440 Mn_2O_3 , entspr. 0,1037 Mn.
2. 0,3045 g ebenso verloren 0,0414 g und gaben 0,0882 Mn_2O_3 , entspr. 0,0636 Mn.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{MnO}_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
H_2O	13,69	13,49	13,59
Mn	20,91	20,63	20,87.

Das *Zinksalz* ist besonders charakteristisch. Wird eine heisse verdünnte Lösung des Barytsalzes mit einer Lösung von Chlorzink versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr schwer lösliches Zinksalz in diamantglänzenden sechsseitigen Blättchen aus. Beobachtet man die Krystallbildung unter dem Mikroskop, so sieht man zuerst durchsichtige farblose und stark glänzende, anscheinend vollkommen regelmässige Dreiecke entstehen, die sich allmählich zu regelmässigen Sechsecken auswachsen. Das Salz, einmal ausgeschieden, ist in Wasser so gut wie unlöslich; durch Kochen mit Wasser wird es unter Bildung von basischem Salz theilweise zersetzt.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$.

1. 0,5240 g lufttrocken verloren bei 150° 0,0702 g.
2. 0,4467 g " " " " 0,0597 und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,2627 ZnSO_4 , entspr. 0,1061 Zn.
3. 0,3158 g verloren bei 120° 0,0424 g, weiteres Erhitzen bei 150° verursachte keinen Gewichtsverlust mehr, und gaben 0,1869 ZnSO_4 , entspr. 0,0755 Zn.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
		1.	2.	3.
H_2O	13,18	13,39	13,34	13,42
Zn	23,81	—	23,74	23,81.

Cadmiumsalz. — Eine mit Cadmiumsalz versetzte Lösung von Kaliumacetondiacetat scheidet beim Stehen allmählich

sechsseitige glänzende Blättchen ab, welche denen des Zinksalzes ähnlich sehen, aber weniger regelmässig als diese zu sein scheinen; das Salz ist ein wenig löslicher als das Zinksalz, dem es in der Zusammensetzung entspricht.

1. 0,5763 g lufttrocken verloren bei 140° 0,0663 g; 0,4842 g wasserfrei gaben 0,2453 CdS, entspr. 0,1908 Cd.
2. 0,5966 g lufttrocken gaben 0,2662 CdS, entspr. 0,2071 Cd.

Berechnet für		Gefunden	
$C_7H_8CdO_5, 2 H_2O$		1.	2.
H ₂ O	11,25	11,50	—
Cd	35,00	34,87	34,71.

Das *Kupfersalz* wird als schön grüner Niederschlag erhalten; in Wasser unlöslich.

1. 0,5017 g gaben 0,1670 H₂O, entspr. 0,0185 H, 0,6604 CO₂, entspr. 0,1801 C und 0,1680 CuO, entspr. 0,1341 Cu.
2. 0,2479 g gaben 0,0837 CuO, entspr. 0,0668 Cu.
3. 0,3620 g " 0,1209 " " 0,0965 "

Berechnet für		Gefunden		
$C_7H_8CuO_5$		1.	2.	3.
C	35,71	35,89	—	—
H	3,40	3,68	—	—
Cu	26,87	26,73	26,94	26,66.

Das *Silbersalz* ist ein weißer krystallinischer Niederschlag; es schwärzt sich kaum am Licht, ist in Wasser fast unlöslich und läßt sich mit Wasser ohne erhebliche Zersetzung kochen.

1. 0,2714 g gaben 0,2144 CO₂, entspr. 0,0585 C, 0,0531 H₂O, entspr. 0,0059 H und 0,1517 Ag.
2. 0,1956 g hinterließen 0,1091 Ag.
3. 0,4160 g bei 100° getrocknet hinterließen 0,2313 Ag.

Berechnet für		Gefunden		
$C_7H_8Ag_2O_5$		1.	2.	3.
C	21,65	21,55	—	—
H	2,06	2,17	—	—
Ag	55,67	55,89	55,73	55,60.

Mit Bleilösung giebt die Lösung eines Acetondiacetates einen weißen voluminösen Niederschlag; Eisen-, Cobalt-, Nickelsalze werden durch dieselbe nicht gefällt.

Ester der Acetondiessigsäure.

Die Ester werden leicht erhalten durch Behandlung alkoholischer Säurelösung mit salzsaurem Gas. Statt der Säure kann man auch unmittelbar das Dilacton zur Darstellung der Ester verwenden. Man löst dasselbe in dem Alkohol, sättigt die Lösung mit salzsaurem Gas und erwärmt auf dem Wasserbad unter fortgesetztem Einleiten des Gases etwa eine halbe Stunde lang. Die Hauptmenge des Alkohols wird sodann abgetrieben, der Rückstand mit Wasser gefällt und mit Soda-lösung gewaschen.

Der *Dimethylester* ist fest. Aus reinem Lacton erhält man ihn ohne Weiteres schneeweiss und rein. Er löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig. Zum Umkrystallisiren dient am besten Petroläther, in welchem der Ester nur in der Wärme leicht löslich ist, während er beim Erkalten daraus in derben harten Krystallen anschiefst. Aus den anderen genannten Mitteln krystallisirt er in eigenthümlich baumartig verzweigten zarten Nadeln. Auch in heissem Wasser löst er sich leicht auf, dabei jedoch zum grössten Theil in Estersäure übergehend. Er schmilzt bei 56° und siedet unter starker Zersetzung bei 276 bis 277° (uncorrigirt). 40 g Lacton mit 30 g Methylalkohol gaben 38,9 g Dimethylester, das ist 82 pC. der möglichen Menge. Die Analysen gaben stets etwas zu wenig Kohlenstoff.

1. 0,5559 g aus rohem Lacton, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben $1,0688 \text{ CO}_2$, entspr. $0,2915 \text{ C}$ und $0,3487 \text{ H}_2\text{O}$, entspr. $0,0387 \text{ H}$.
2. 0,3843 g ebenso gaben $0,7388 \text{ CO}_2$, entspr. $0,2015 \text{ C}$ und $0,2431 \text{ H}_2\text{O}$, entspr. $0,02701 \text{ H}$.
3. 0,5206 g aus reinem Lacton gaben ebenso $1,0024 \text{ CO}_2$, entspr. $0,2734 \text{ C}$ und $0,3247 \text{ H}_2\text{O}$, entspr. $0,03608 \text{ H}$.
4. 0,5171 g gleiche Substanz nach Liebig verbrannt gaben $0,9931 \text{ CO}_2$, entspr. $0,2708 \text{ C}$ und $0,3275 \text{ H}_2\text{O}$ entspr. $0,0364 \text{ H}$.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_5$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	53,46	52,44	52,43	52,51	52,38
H	6,93	6,97	7,03	6,93	7,04.

Der *Diäthylester* ist flüssig. 400 g abgepresstes etwas gelbes Lacton mit 300 g Alkohol gaben 420 g Diäthylester oder 71 pC. der möglichen Ausbeute. Das spec. Gewicht ist 1,0862 bei 13° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Der Ester hat keinen bestimmten Siedepunkt. Obige 420 g waren von 292 bis 305° übergegangen. Wiederholte Destillation statt die Grenzen der Siedetemperatur einzuengen, rückt dieselben vielmehr auseinander. Eine Probe jenes Präparates ging bei nochmaligem Destilliren zwischen 300 und 315° über. Bei anderen Darstellungen begann das Sieden mit 285° und dauerte ohne Neigung zum Constantwerden bis 350°.

0,2806 g gaben 0,2083 H_2O , entspr. 0,0231 H, und 0,5905 CO_2 , entspr. 0,16105 C.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}O_5$	Gefunden
C	57,39	57,40
H	7,83	8,24.

Umwandlung der Säure in Lacton.

Um die Constitution der neuen Säure aufzuklären, mußte man, bei dem ausgesprochen zweibasischen Charakter derselben, hauptsächlich ermitteln, in welcher Weise das eine nicht als Carboxyl vorhandene Sauerstoffatom gebunden ist. Es wurden daher in erster Linie die gewöhnlichen Reactionen versucht, welche die Gegenwart von Hydroxyl darthun. Mit dem gleichen Gewicht Acetylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt geht die Säure unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff in Lösung. In wenigen Minuten ist die Reaction beendet; die erkaltete Lösung scheidet nach mehrstündigem

Stehen eine reichliche Krystallisation von reinem Dilacton ab, welches bei 75° schmilzt. Die Umwandlung ist quantitativ.

Ebenso wird die Säure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt in Dilacton übergeführt, nur geht die Umsetzung ein wenig langsamer; man muß etwa 10 Minuten im Wasserbad erwärmen.

Auch bei gelindem Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid verwandelt sich die Säure in Lacton.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetondiessigsäure.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf die Säure energisch ein; 15 g Säure (1 Mgt.) wurde mit 54 g Superchlorid (3 Mgt.) zusammengerieben und die theilweise flüssig gewordene Masse in einen Kolben bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt; sodann wurde in warmes Wasser eingegossen und die Lösung mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterließ ein chlorhaltiges Oel, aus welchem sich nur wenig krystallinische Substanz abschied. Nach fruchtlosen Versuchen die etwa entstandenen gechlorten Säuren zu isoliren, wurde das ganze Product mit Natriumamalgam und Wasser behandelt. Aus der mit Salzsäure im Ueberschuß versetzten Lösung nahm nunmehr Aether eine Säure auf, welche beim Verdunsten des Aethers in Krystallen zurückblieb; aber diese Krystalle erwiesen sich als unveränderte Acetondiessigsäure; die salzsaure Lösung wurde zur Trockene gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht; auch hier wurde wiederum nur unveränderte Acetondiessigsäure erhalten.

Phosphorsuperchlorid scheint sonach auf das Sauerstoffatom, welches die Acetondiessigsäure außerhalb der Carboxyle enthält, nicht einzuwirken. Dieses Sauerstoffatom kann daher nicht in der Form von Hydroxyl vorhanden sein.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazid der Säure. — Die Säure wurde in Wasser gelöst mit einer Lösung von Phenylhydrazin in möglichst wenig Essigsäure versetzt und ganz so verfahren wie E. Fischer für die Darstellung der Phenylhydrazinlävulinsäure angiebt*). Die Mischung trübt sich alsbald und scheidet wenig Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrt, danach erfolgt reichliche Krystallbildung. Das Hydrazid, frisch aus heifsem Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt — in Benzol allein ist es nicht löslich — schmilzt bei 107 bis 108° und ist farblos; es färbt sich aber schon beim Trocknen im Exsiccator gelb; die Analysen geben daher keine ganz stimmenden Zahlen.

1. 0,2982 g gaben 24,9 cbem feuchtes Stickgas bei 15,8° und 764 mm Barometerstand, entspr. 0,02936 g Stickstoff.
2. 0,3826 g gaben 32,4 cbem feuchtes Stickgas bei 19° und 756,7 mm Barometerstand, entspr. 0,0278 g Stickstoff.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{13}H_{16}N_2O_4$		1.	2.
N	10,6	9,84	9,68.

Leichter darzustellen und besser zu reinigen sind die Hydrazinverbindungen der Dialkylester.

Phenylhydrazid des Dimethylesters. — Der Dimethylester vereinigt sich quantitativ mit Phenylhydrazin. 5 g Ester wurden mit 2,7 g Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet schöne weisse Nadeln und schmilzt bei 88 bis 90°. Sie ist leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Weingeist erleidet sie

*) Diese Annalen **236**, 146.

Zersetzung. Schon im Exsiccator über Schwefelsäure färbt sie sich gelb und roth.

0,3948 g gaben 32,5 cbem feuchtes Stickgas bei 14,25° und 763 mm Druck, entspr. 0,03833 g Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{20}N_2O_4$	
N	9,59	9,71.

Phenylhydrazid des Aethylesters. — Mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin erwärmt bildet der Diäthylester ein krystallinisch erstarrendes Oel; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dicke weißse Prismen vom Schmelzpunkt. 67°. Die Verbindung wird im Exsiccator bald gelb, dann roth und zergeht schliesslich zu einem dunkeln Oel.

0,4183 g (schwach gelb geworden) gaben 30,25 cbem Stickgas bei 24° und 755 mm Druck, entspr. 0,03368 g Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{24}N_2O_4$	
N	8,75	8,05.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Die Acetondiessigsäure und ihr Methylester lassen sich weder mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure, noch mit Hydroxylaminsalz und kohlensaurem Natron in Oxim überführen. Leicht aber erfolgt die Oximbildung bei Einwirkung einer concentrirten alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin. Diese bereitet man zweckmäfsig, indem man die berechneten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Kali alkoh. depurat., jedes für sich mit einigen Tropfen Wasser anreibt und in etwa der dreifachen Menge von 96 procentigem Weingeist aufnimmt; die so erhaltenen Emulsionen werden vermischt und von dem sich rasch abscheidenden Chlorkalium abfiltrirt. Wird Acetondiessigsäure mit dieser Lösung übergossen, so tritt Erwärmung ein, man erhitzt dann noch $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbad. Beim Stehen in offener Schale scheidet die Lösung harte Krystalle ab, in kaltem Wasser wenig löslich,

leicht in heissem mit stark saurer Reaction. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man farblose prismatische Krystalle, welche bei 129° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2525 g gaben 17 cbcm feuchtes Stickgas bei 22° und 759 mm Barometerstand, entspr. 0,01922 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_7H_{11}NO_6$	Gefunden
C	44,44	44,71
H	5,82	6,32
N	7,41	7,61.

Das Oxim ist sehr stark sauer. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silber ein Silbersalz als amorphen flockigen Niederschlag.

0,3339 g Silbersalz hinterliessen 0,1768 Silber.

	Berechnet für $C_7H_9NO_5Ag_2$	Gefunden
Ag	53,60	52,95.

Oxim des Dimethylesters. — Der Dimethylester wurde mit einer, wie soeben beschrieben aus 2,8 g Kali und 3,5 g salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen alkoholischen Hydroxylaminlösung kurze Zeit im Wasserbad erhitzt. Erst nachdem der Alkohol theilweise verdunstet war, schied Wasser aus dem Product ein Oel ab, welches über Nacht erstarrte. Die Verbindung ist in Weingeist, Holzgeist, Chloroform, Aether, Benzol leicht, in Ligroin kalt und warm schwer löslich. Das beste Mittel zum Umkrystallisiren ist Schwefelkohlenstoff, in welchem sich das Oxim kalt wenig, heiss reichlich auflöst; es krystallisirt daraus in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 52° . Da das Oxim gegen Lösungsmittel sich fast ganz so verhält wie der Dimethylester selbst, mit welchem es auch im Aussehen die grösste Aehnlichkeit zeigt, so ist es von dem unveränderten Ester kaum vollständig zu trennen; der Stickstoffgehalt wurde in Folge dessen etwas zu niedrig gefunden.

0,5223 g gaben 25 cbcm feuchtes Stickgas bei 24° und 754 mm Barometerstand, entspr. 0,0278 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_9H_{15}NO_5$	Gefunden
N	6,45	5,32.

Oxim des Diäthylesters. — Dieses Oxim bildet sich viel leichter als das der Säure und des Dimethylesters; man erhält es mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat sowohl unter Zusatz von etwas Salzsäure, als auch wenn man durch kohlen-saures Natron alkalisch macht. 10 g Ester lieferten unter Anwendung von Aetzkali (4 g) und salz-saurem Hydroxylamin (5 g) 8 g krystallisirtes Oxim statt der berechneten 10,5 g. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 38°. Es löst sich in Säuren wie in Alkalien auf, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin.

0,4818 g gaben 24,5 cbem feuchtes Stickgas bei 20° und 755 mm Barometerstand, entspr. 0,0278 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_5$	Gefunden
N	5,71	5,78.

Oxydation und Reduction der Acetondiessigsäure.

Kalischmelze. — Acetondiessigsäures Kali oder auch ohne Weiteres das Dilacton wurde mit wenig Wasser und dem achtfachen Gewicht Aetzkali in gelinder Wärme verflüssigt und bei allmählich steigender Temperatur im Schmelzen erhalten, bis unter heftigem Aufschäumen brennbare Gase zu entweichen begannen. Die braune Schmelze wurde in viel Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und im Dampfstrom destillirt, so lange das Destillat noch sauer reagirte. Da eine Vorprobe gezeigt hatte, daß das Silbersalz der flüchtigen Säure leicht reducirt wird, wurde Ameisensäure vermuthet, das saure Destillat daher mit Bleicarbonat neutralisirt und eingedunstet. Es hinterblieb ein alkalisch reagirender Syrup, der durch Weingeist nicht getrübt wurde und auch bei längerem Stehen keine Krystalle absetzte. Nachdem das

Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt war, gab das mit kohlensaurem Natron neutralisirte und eingeeengte Filtrat ein gut krystallisirendes Natronsalz, welches sich in allen Stücken verhielt wie essigsäures Natron.

0,2858 g dieses Natronsalzes verloren beim Schmelzen 0,1158 g und hinterließen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1532 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O	40,09	40,52
Na	16,91	17,36.

Die Lösung des Natronsalzes gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, der zwar ganz aussah wie essigsäures Silber, in der Flüssigkeit erhitzt aber durch Abscheidung von metallischem Silber sich schwärzte. Ein Theil des Natronsalzes wurde daher in wässriger Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat einige Zeit gekocht. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten glänzende glatte Nadeln von der Zusammensetzung des Silberacetats.

0,1862 g hinterließen 0,1202 Silber.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag}$	Gefunden
Ag	64,70	64,55.

Die schwefelsaure Lösung, aus welcher mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren abgetrieben worden waren, wurde mit Aether wiederholt ausgezogen. Die Auszüge hinterließen eine braune Schmiere, aus welcher sich keine Krystalle absetzten. Mit Baryt gab diese Masse ein in Wasser leicht lösliches Salz, Oxalsäure und Bernsteinsäure konnte sie sonach nicht enthalten. Das Barytsalz sah aus wie Acetondiacetat; ein aus ihm durch Wechselersetzung dargestelltes Silbersalz ergab denn auch den Silbergehalt des acetondiessigsauren Silbers.

0,2238 g hinterließen 0,1236 Silber.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Ag}_2$	Gefunden
	55,67	55,23.

Durch Schmelzen mit Kali wird also die Acetondiessigsäure im Wesentlichen in Essigsäure und Kohlensäure gespalten, daneben mögen Spuren von Ameisensäure entstehen.

Oxydation mit Salpetersäure. — Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. wirkt auf Acetondiessigsäure bei gelindem Erwärmen energisch ein unter solcher Wärmeentwicklung, daß die Mischung einige Zeit von selbst im Kochen bleibt. Beim Erkalten scheidet sie Krystalle ab, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 183° und ihr Verhalten als Bernsteinsäure kennzeichnen; aus 10 g Acetondiessigsäure wurden $4\frac{1}{2}$ g Bernsteinsäure erhalten. In dem Filtrat von der Bernsteinsäure konnte von organischen Säuren nur noch Oxalsäure nachgewiesen werden. Um auf Malonsäure zu prüfen wurde das Filtrat mit Baryt neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit wenig kaltem Wasser von Baryumnitrat befreit. Ein in heissem Wasser lösliches Barytsalz war nun nicht mehr vorhanden.

Oxydation mit Permanganat. — Auf eine alkalische Lösung von Acetondiessigsäure wirkt Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein. Bei Anwendung von 10 g Säure trat nach Zusatz von 5 g Permanganat auch nach langem Stehen keine Entfärbung mehr ein. Es wurde daher mit ein wenig Weingeist entfärbt und filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs eine krystallinische saure Masse, welche bei 135° schmolz und bei vorsichtigem Erhitzen keinen Essigsäuregeruch entwickelte; zum gröfseren Theil bildet dieselbe ein in Wasser lösliches Barytsalz von den Eigenschaften des Acetondiacetats; der geringere Theil ging in unlösliches Barytsalz über und gab ein in Essigsäure unlösliches Kalksalz. Die Masse ist sonach ein Gemisch von Hydrochelidonsäure mit wenig Oxalsäure.

Bei 30 bis 40° geht die Oxydation rascher und braucht man für 5 g Säure gegen 18 g Permanganat. Der wie oben

erhaltene ätherische Auszug hinterliefs 1,5 g krystallinischer Säure, welche bei 100° Wasser verliert und ein in Essigsäure unlösliches Kalksalz bildet, der Hauptsache nach also aus Oxalsäure besteht. Um die daneben etwa noch vorhandenen Säuren zu erkennen, wurde die Masse mit Acetylchlorid digerirt bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Hierdurch wird Oxalsäure zerstört, Bernsteinsäure in Anhydrid, Hydrochelidonsäure in Lacton übergeführt. Nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Acetylchlorids wurde in Wasser aufgenommen und auf dem Wasserbad eingedunstet. Die geringe Menge zurückgebliebener Krystalle schmolz zum Theil bei 135 bis 140°, zum Theil über 170° und verbreitete auf dem Platinblech erhitzt zum Husten reizende Dämpfe. Die Oxydation mit Permanganat liefert sonach als Hauptproduct Oxalsäure und daneben etwas Bernsteinsäure.

Reduction der Säure durch Jodwasserstoff. — Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird die Acetondiessigsäure zu normaler Pimelinsäure reducirt. 10 g Acetondiessigsäure wurden mit 2 g rothem Phosphor und 100 g rauchender Jodwasserstoffsäure etwa 9 Stunden lang bei 200 bis 220° erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und von etwas entstandenem Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde bis zur Entfärbung mit saurem schwefligsauren Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Säure, welche etwas nach fetten Säuren roch. Unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde sie rein weiß erhalten vom Schmelzpunkt 103°; sie ist in Alkohol, Aether, heifsem Benzol löslich. Aus letzterem Mittel krystallisirt sie in derben Nadeln; sie läfst sich unzersetzt sublimiren. Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen krystallinischen Niederschlag; mit Chlorcalciumlösung scheidet sie erst beim Kochen ein flockiges

Kalksalz ab. Die Säure hat demnach die Eigenschaften der normalen Pimelinsäure, wie sie von Dale und Schorlemmer *), v. Baeyer **), Lieber und Haitinger ***) beschrieben werden; damit stimmt auch die Zusammensetzung der Säure und des Silbersalzes überein.

0,3082 g Säure mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5906 CO₂ und 0,2121 H₂O.

0,3257 g gaben 0,2207 H₂O = 0,0245 H (die Kohlenstoffbestimmung ging verloren).

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	52,50	52,26	—
H	7,50	7,62	7,52.

0,3364 g bei 100° getrocknetes Silbersalz hinterliefs 0,1947 Silber, entspr. 57,88 pC.; berechnet für C₇H₁₀O₄Ag₂ 57,75.

Nach der Zusammensetzung der Säure, ihrer Salze und Ester ist die Acetondiessigsäure so ausgesprochen zweibasischer Natur, dafs in ihr zwei Carboxyle angenommen werden müssen.

Was die Natur des fünften Sauerstoffatoms anlangt, so läfst das Verhalten gegen Acetylchlorid, Phenylhydrazin, Hydroxylamin keinen Zweifel, dafs dasselbe als Carbonyl vorhanden sein mufs, die Säure mithin als Ketonssäure anzusehen ist.

Dafs dieses Sauerstoffatom vermittelt Phosphorsuperchlorid nicht durch Chlor ersetzt werden kann wie der Sauerstoff des Acetons, widerspricht dieser Annahme keineswegs, denn, wie Seissl †) gezeigt hat, bewirkt dieses Reagens auch bei der Lävulinsäure nur Austausch von Wasserstoff gegen Chlor und selbst bei der Brenztraubensäure tritt es nur sehr schwer und

*) Diese Annalen **199**, 147.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 1358.

***) Monatshefte **5**, 358 (1884).

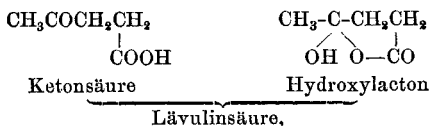
†) Diese Annalen **249**, 278.

nach vieltägigem Erhitzen mit dem Ketonsauerstoff in Wechselwirkung *).

Die Entstehung der Säure aus dem Lacton, die Leichtigkeit, mit welcher sie sich in dieses wieder zurückverwandeln läßt, die Beständigkeit des Lactons und der Umstand, daß durch Aufnahme eines einzigen Moleculs Wasser zwei Carboxyle zugleich erzeugt werden, beweisen, daß das Carbonyl zu jedem der beiden Carboxyle in vollkommen gleicher Beziehung und zwar in der sogenannten γ -Stellung steht, daß mithin der Säure eine symmetrische Structur zukommt; danach wäre die Säure eine Di- γ -Ketonsäure und das Lacton ein Di- γ -Lacton.

Erinnert man sich endlich, daß die Säure durch Jodwasserstoff zu normaler Pimelinsäure reducirt wird, so ist damit die Constitution der Säure vollkommen bestimmt, wir haben es mit symmetrischer Acetondiessigsäure zu thun.

Betreffs der einbasischen Ketonsäuren, wie Acetessigsäure, Lävulinsäure, kann man im Zweifel sein, ob diese wirklich als Ketonsäuren oder als Hydroxylactone aufzufassen seien :



da sie sich allerdings in manchen Reactionen wie Hydroxylverbindungen verhalten.

Bei der Acetondiessigsäure wird die Auffassung als Lacton von selbst ausgeschlossen. Gleichwohl ist die Aehnlichkeit ihrer Constitution mit derjenigen der Lävulinsäure unverkennbar. Ist die Lävulinsäure eine Acetonmonoessigsäure, d. h. ein Aceton, in welchem das eine Methyl ein Wasserstoffatom gegen den Rest der Essigsäure CH_2COOH ausgetauscht hat,

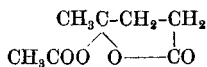
*) a. a. O. S. 298.

so ist in der Acetondiessigsäure auch das zweite Methyl in der gleichen Weise verändert. Es scheint daher nicht unberechtigt von der Constitution der Acetondiessigsäure auf diejenige der Lävulinsäure zu schließen.

Wenn bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure*) ein ziemlich beständiges Zwischenproduct entsteht, welches erst bei starkem Erhitzen in Essigsäure und ungesättigte Lactone zerfällt, während die Acetondiessigsäure sofort und ohne dafs man ein solches Zwischenproduct fassen könnte in Dilacton übergeht, so erscheint diese Verschiedenheit des Verhaltens fast selbstverständlich. Bei der Acetondiessigsäure sind es die zwei Carboxyle, welche den Wasserstoff des austretenden Wassers bezw. der Essigsäure liefern, während bei der Lävulinsäure ein Wasserstoffatom einem Methylen entnommen werden mufs, welches bekanntlich, wenn es nicht zwischen zwei negativen Radicalen steht, den Wasserstoff überhaupt viel schwieriger abgibt als die zur Wasserabspaltung so sehr geneigten Carboxyle. Es scheint mir daher, dafs jene Acetylverbindung, in deren Existenz Bredt einen schwerwiegenden Grund, die Lävulinsäure als ein Hydroxylacton aufzufassen, erkennen will, als ein gemischtes Anhydrid



und nicht als Hydroxylacton



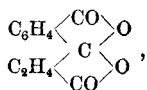
betrachtet werden mufs.

Die Bildung des Dilactons der Acetondiessigsäure aus Bernsteinsäure ist ganz analog der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Bernsteinsäure**). Wie dort ein Carbonyl des Phtalsäureanhydrids ein Methylen der Bernsteinsäure oxy-

*) Bredt, diese Annalen **236**, 225.

) Roser, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2770.

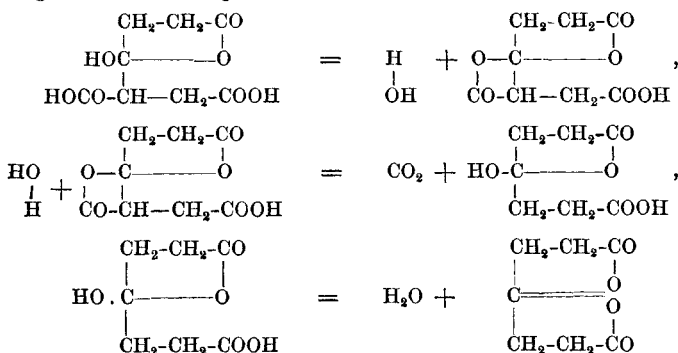
dirend die Verbindung des Phtalsäure- und des Bernsteinsäurerestes zu dem Dilacton der β -Benzoylpropioncarbonsäure veranlaßt



genau so verhält sich hier ein Carbonyl des Bernsteinsäureanhydrids gegen das Methylen eines zweiten Bernsteinsäuremoleculs. Höchst wahrscheinlich wird in erster Linie eine Hydroxylactondicarbonensäure entstehen :



Diese spaltet dann, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen β -Lactons, Kohlensäure ab, um in eine Hydroxylactonmonocarbonsäure überzugehen, welche endlich durch Wasserverlust sich in das Dilacton verwandelt, entsprechend folgenden Gleichungen :



Hydrochelidonsäure.

Vergleicht man die Eigenschaften der Acetondiessigsäure und ihrer Derivate mit den Angaben über die schon länger bekannten Säuren der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, so springt die Uebereinstimmung mit der Säure in die Augen, welche

Lieben und Haitinger *) durch Erhitzen von Chelidonsäure mit Zink und Essigsäure erhalten und *Hydrochelidonsäure* benannt haben. Der Schmelzpunkt der in farblosen Blättchen krystallisirenden Hydrochelidonsäure wird zu 142° angegeben; die geringe Löslichkeit der Säure in Aether, Eigenschaften und Zusammensetzung des Kalksalzes, welches nach Lieben und Haitinger 1 Mol. Krystallwasser enthält, stimmen mit meinen Erfahrungen über Acetondiessigsäure vollständig überein. Von dem hydrochelidonsauren Zink theilen L. und H. eine krystallographische Untersuchung von v. Zepharovich mit. Herr Prof. Dr. Luedecke hatte die Güte, ein Muster des Zinksalzes meiner Acetondiessigsäure zu untersuchen und die Ergebnisse mit der Krystallbeschreibung des Hrn. von Zepharovich zu vergleichen. Wenn auch die Kryställchen ihrer Kleinheit halber keine genauen Messungen gestatteten, so liefs sich doch constatiren, dafs sie die Flächen $OP = c$, $\infty P\infty = a$, $\infty P2 = p$ zeigten; den Winkel von $p : a$, welchen v. Zepharovich zu $63^{\circ}46'$ angiebt, fand Luedecke zu $62^{\circ}01'$ bis $62^{\circ}33'$, die Hauptauslöschungen parallel und senkrecht zur Kante ca , die Ebene der optischen Axen $O10$, alles in Uebereinstimmung mit den Angaben v. Zepharovich's, so dafs an der Identität der beiden Salze wohl nicht gezweifelt werden kann. Die Zusammensetzung des acetondiessigsäuren Zinks stimmt auf's vollständigste mit der des hydrochelidonsauren überein.

Die Acetondiessigsäure wird ferner ganz wie die Hydrochelidonsäure durch Permanganat zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt und durch Jodwasserstoff zu normaler Pimelinsäure reducirt.

Nur eine Angabe könnte etwa ein leises Bedenken erwecken; die Hydrochelidonsäure soll nach L. und H. unzer-

*) Wiener Monatshefte 5, 353.

setzt flüchtig sein. Die betreffende Angabe ist jedoch zu unbestimmt : „bei stärkerem Erhitzen scheint sie fast unverändert zu destilliren“, als dafs sie gegenüber der vollkommenen Uebereinstimmung in den Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze einen Zweifel an der Identität der beiden Säuren hervorrufen könnte.

Propionondicarbonsäure.

Neuerdings ist eine Säure der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$ von Marckwald aus Furfuracrylsäure dargestellt und als Propionondicarbonsäure beschrieben *) worden. Marckwald führt zwar ausdrücklich an, dafs seine Säure mit keiner der bisher bekannten Isomeren zusammenfalle**), da jedoch eine Verschiedenheit zwischen Acetondiessigsäure und Propionondicarbonsäure, wenn beide durch Reduction in normale Pimelinsäure übergehen, nicht wohl zu denken ist, so mufste ich gleichwohl vermuthen, dafs auch die Marckwald'sche Säure mit Hydrochelidonsäure sich identisch erweisen würde. Diese Vermuthung hat dann auch bei Wiederholung der Versuche Marckwald's die vollkommenste Bestätigung gefunden.

Furfuracrylsäure, nach v. Baeyer ***) dargestellt, wurde genau nach Marckwald's Angaben in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Gas behandelt. Die Ausbeute an Ester fand ich in Uebereinstimmung mit einer mündlichen Mittheilung des Herrn Marckwald sehr wechselnd : aus 52 g Furfuracrylsäure wurden einmal nur 11 g Propionondicarbonsäureester erhalten, welche von 272 bis 277° übergingen; ein andermal lieferten 50 g Furfuracrylsäure 33 g Ester von 284 bis 285° Siedepunkt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2811 und **21**, 1398.

) a. a. O. **20, 2817.

***) Daselbst **10**, 357.

Der Ester wurde durch Kochen mit Barythydrat verseift; nachdem der Barytüberschuß durch Kohlensäure entfernt und die Lösung genügend eingeeengt war, krystallisirte das Salz genau in der gleichen Form wie das acetondiessigsäure Salz und von gleicher Zusammensetzung. Die vorn unter Nr. 3 aufgeführte Analyse bezieht sich auf ein aus Furfuracrylsäure gewonnenes Barytsalz.

Den Siedepunkt des Propionondicarbonsäureäthylesters giebt Marckwald zu 286° an; ich habe diesen Ester wiederholt nach Marckwald aus Furfuracrylsäure bereitet und gefunden, daß er sich bei der Destillation ganz ebenso verhält, wie der Acetondiessigsäureester: er geht mit geringer Zersetzung ohne constantem Siedepunkt zwischen 285 und 350° über und zwar innerhalb um so weiterer Temperaturgrenzen, je öfter man ihn destillirt. Das spec. Gewicht wurde bei 13,5° zu 1,0872 gefunden, gegen 1,0862 für den Acetondiessigester. Auch im Geschmack und im Verhalten gegen Ammoniak stimmt der letztere mit dem Ester aus Furfuracrylsäure vollständig überein. Mit alkoholischem Ammoniak auf 150° erhitzt, liefert er das gleiche Amid wie jener. Die großen schönen Krystalle zeigen genau das Verhalten wie es Marckwald*) beschreibt und schmelzen unter Braunfärbung bei 290°.

Wie schon erwähnt ist das Zinksalz der Hydrochelidonsäure besonders charakteristisch, durch seine Schwerlöslichkeit und eigenthümliche Art des Krystallisirens gekennzeichnet. Das Zinksalz der Marckwald'schen Säure schießt genau ebenso an, sieht aus und verhält sich genau so wie das der Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure, mit welchen es auch die Zusammensetzung gemein hat. Das Material für die oben mitgetheilte dritte Analyse des Zinksalzes der Aceton-

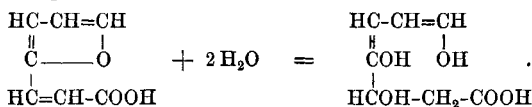
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1403.

diessigsäure ist aus Furfuracrylsäure bereitet. Zum Ueberflufs wurde die Marckwald'sche Säure noch in Dilacton übergeführt, welches in allen Stücken mit dem aus Bernsteinsäure erhaltenen übereinstimmt.

Zu diesem Zweck wurde der aus Furfuracrylsäure erhaltene Aethylester mit concentrirter Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wodurch vollständige Verseifung bewirkt wird. Nachdem die Salzsäure auf dem Wasserbad abgedampft war, hinterblieb die reine Säure vom Schmelzpunkt 143° . Aus 6,5 g Ester wurden 4,5 g Säure erhalten statt berechnet 4,9. Die Säure wurde mit Acetylchlorid erwärmt; aus dem flüssigen Reactionsproduct schieden sich nach kurzem Stehen Krystalle aus vom Schmelzpunkt 73 bis 75° , welche, in Chloroform leicht löslich, sich in jeder Hinsicht mit dem Lacton aus Bernsteinsäure identisch erwiesen. Erhalten wurden 3,9 Lacton statt der berechneten 4,4 g.

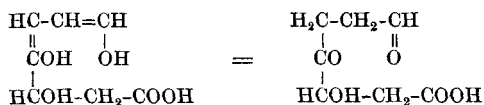
Die Identität der Propionondicarbonsäure mit Acetondiessigsäure und Hydrochelidonsäure dürfte sonach hinlänglich bewiesen sein.

Die höchst merkwürdige Reaction, durch welche die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure umgewandelt wird, verläuft wohl in der Art, dafs gleichzeitig mit der Esterificirung Anlagerung von Wasser stattfindet, im Sinn der folgenden Gleichungen, in welchen der Einfachheit halber statt Alkohol Wasser eingesetzt ist :

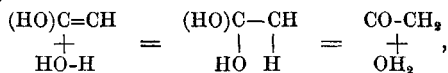


Nach der bekannten Erlenmeyer'schen Regel*) erfolgt sodann Umlagerung von $\text{HC}=\text{C}(\text{OH})$ in CH_2-CO :

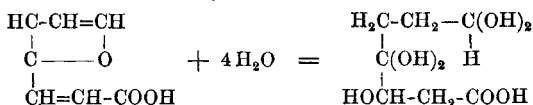
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 921.



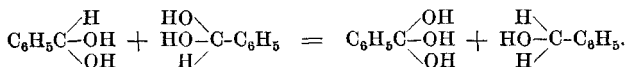
Da diese Umlagerung in letzter Linie auch nur durch Anlagerung und Abspaltung von Wasser zu Stande kommt :



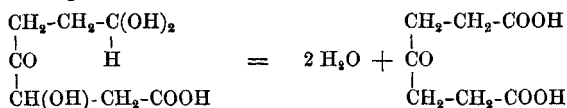
so kann man auch den Verlauf der Reaction bis dahin ohne Weiteres in der Gleichung ausdrücken :



Die so entstandene Aldehyd-hydroxyketonsäure erfährt nun eine weitere Umsetzung ganz analog derjenigen, welche die Aldehyde unter der Einwirkung des alkoholischen Kalis zu erleiden pflegen, die Reaction z. B., durch welche aus Bittermandelöl Benzoësäure und Benzylalkohol erzeugt wird; dieselbe ist ein Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl :



Die Umsetzung unseres Zwischenproductes würde sich von dieser, bei den Aldehyden so gewöhnlichen Reaction nur dadurch unterscheiden, dafs sie intramolecular verläuft, d. h., dafs die Radicale, welche gegeneinander ausgetauscht werden, einem Molecul angehören : Ein Wasserstoffatom aus dem „aldehydischen Flügel“ wechselt den Platz mit einem Hydroxyl aus dem „Milchsäureflügel“, wodurch einerseits das Radical HCO in Carboxyl und andererseits Hydroxymethylen in Methylen übergeht :



Die Acetondiessigsäure und ihre Ester lassen sich leicht bromiren; die schön krystallisirenden Dibromester gehen durch Abspaltung von Bromwasserstoff in ungesättigte Verbindungen über, welche wieder Brom aufnehmen unter Bildung sehr beständiger, vierfach gebromter Ester. Die Untersuchung der betreffenden Säuren, welche noch nicht abgeschlossen ist, wird in einem 2. Theil behandelt werden.

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, Herrn Dr. Schönbrodt, welcher mich bei dieser Arbeit mit Geschick und Ausdauer unterstützte, hier meinen Dank auszusprechen.

Zur Entwicklung von Gasen aus Kipp'schen und ähnlichen Apparaten.

1) Entwicklung von Chlor aus dem Kipp'schen Apparat; von *Joh. Thiele*.

Es war ein glücklicher Gedanke Cl. Winkler's*) zur Entwicklung von Chlorgas den Kipp'schen Apparat unter Anwendung von Chlorkalk und Salzsäure zu benutzen; diese Zersetzung bedarf keiner Erwärmung und geht so glatt von statten, dafs der Apparat das Chlorgas in regelmäfsigem Strome liefert. In der That eine grofse Verbesserung der Laboratoriumstechnik: wie unangenehm war bei der früheren Art der Chlorentwicklung das Platzen der grofsen Kolben, oder der mangelhafte Verschluss der grofsen Porcellangefäfsse; ferner die Schwierigkeit der Regelung des Gasstromes und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 184.