

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1884 . Juli-Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

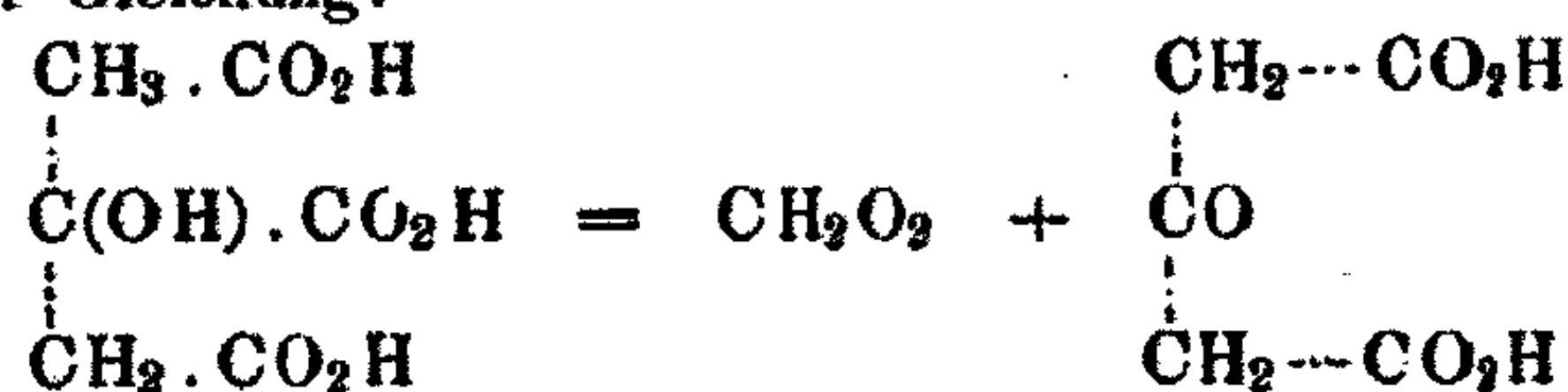
6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

546. H. von Pechmann: Ueber die Acetondicarbonsäure.  
 [Vori. Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München].  
 (Eingegangen am 31. October.)

Äpfelsäure wird durch vorsichtiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Ameisensäure in den Halbaldehyd der Malonsäure verwandelt, welcher bis jetzt nicht gefasst werden konnte, weil er sich unter den Bedingungen seiner Entstehung sogleich zu Cumalinsäure condensirt<sup>1)</sup>.

Unterwirft man Citronensäure einer ähnlichen Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, so erleidet sie eine analoge Zersetzung im Sinne der Gleichung:



und es gelingt mit Leichtigkeit, das neben Ameisensäure auftretende Spaltungsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$ , welches als die normale Dicarbonsäure des Acetons aufgefasst werden muss, zu isoliren. Auf die intermediäre Entstehung dieser Verbindung, für welche der Name Acetondicarbonsäure vorgeschlagen wird, bei der Synthese von in der Seitenkette methylirten Cumarinen aus Phenolen und Citronensäure habe ich schon früher<sup>2)</sup> ausführlich hingewiesen.

Die bei der Bildung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure stattfindende Reaction verläuft in umgekehrtem Sinne wie die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldehyde und Ketone und wird sich wahrscheinlich bei allen  $\alpha$ -Oxysäuren ausführen lassen, deren Spaltungsprodukte unter den Bedingungen ihrer Entstehung beständig sind. Bei der Milchsäure ist diese Spaltung schon früher von Erlenmeyer ausgeführt worden.

Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure liegen bereits ältere Angaben von Dumas, Robiquet und Ekman vor, später beschäftigten sich Wilde<sup>3)</sup> und Vangel<sup>4)</sup> mit demselben Gegenstand. Die genannten Beobachter stellten indessen nur die Endprodukte der Reaction, nämlich Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, resp. deren Reaktionsprodukte mit Schwefelsäure, fest, das Auftreten der Acetondicarbonsäure war dagegen immer übersehen worden. Erwärmt man getrocknete Citronensäure im Wasserbade mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 936.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 931.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 127, 170.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 357.

concentrirter Schwefelsäure, bis neben dem unter lebhaftem Schäumen entweichenden Kohlenoxyd sich Kohlensäure bemerklich macht, so erstarrt die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser zu einem Brei farbloser Nadeln von Acetondicarbonsäure. Die grössere Menge derselben kann der Mutterlauge mit Aether entzogen werden. Durch die Analyse der aus Essigäther umkrystallisirten Substanz wurde ihre Zusammensetzung festgestellt:

	Ber. für $C_5H_6O_5$	Gefunden	
C	41.1	41.3	41.2 pCt.
H	4.1	4.32	4.2 »

Die Eigenschaften der neuen Verbindung bestätigen, dass tatsächlich die Dicarbonsäure des Acetons vorliegt. Als Abkömmling des Acetons verbindet sie sich mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie bei einer etwas unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur in Kohlensäure und Aceton und entspricht in diesem Verhalten vollständig der Monocarbonsäure des Acetons, der Acetessigsäure. Der Schmelzpunkt, der aus dem angeführten Grunde nicht scharf bestimmt werden konnte, scheint bei  $130^\circ$  zu liegen. Dieselbe Spaltung erleidet die Säure beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien oder beim Kochen ihrer wässerigen Lösung. Mit Eisenchlorid giebt sie die auch für Acetessigsäure charakteristische violette Farbenreaktion.

Die Aether der Acetondicarbonsäure sind flüssig, und es lassen sich mit denselben voraussichtlich ähnliche Umwandlungen wie mit Acetessigäther und Malonsäureäther vornehmen. Zur Feststellung dieser Reaktionsfähigkeit beabsichtige ich zuerst die Einwirkung von Jodalkylen zu studiren.

Durch diese kurze Mittheilung möchte ich mir auf einige Zeit das Recht zur ausführlichen Bearbeitung der Acetondicarbonsäure vorbehalten.

München, den 30. October 1884.