Also nicht die neuen Cyanverbindungen, sondern die schon längst bekannten sogenannten Nitrile sind die wahren Homologen der Blausäure.

Ich unterlasse es an diesem Orte, ausführlicher auf die Ansicht, dass die Cyanverbindungen Azoverbindungen sind und auf deren Consequenzen, einzugehen.

Jena, den 12. Januar 1868.

Einige Bemerkungen zu Kolbe's „Interpretation der Ergebnisse von Frankland's und Duppa's synthetischen Untersuchungen über Aether.“

Von A. Geuther.*)

Kolbe sagt im 20. Heft der Zeitschrift f. Chem. N. F. 3. 636: „Arbeiten, welche für die theorethische Chemie von so eminenter Bedeutung sind, wie Frankland's und Duppa's vor 2 Jahren veröffentlichte Untersuchungen über Aether, verdienen vor allen andern von verschiedenen wissenschaftlichen Standpuncten aus betrachtet und interpretirt zu werden. Ich selbst fühle mich hierzu um so mehr veranlasst, weil ich Frankland's Ansichten über die chemische Constitution der durch Einwirkung von Natrium und den Jodalkylen auf Essigäther entstehenden Verbindungen von Anfang an nicht habe theilen können; ich wünsche damit zugleich zu weiteren Discussionen über diesen so interessanten Gegenstand den Anstoss zu geben.“

Man könnte darnach glauben, als ob Fr. und D. die Ersten und Einzigen gewesen seien, welche die Einwirkung von Natrium und den Jodalkylen auf Essigäther untersucht hätten und als ob ausser ihnen Niemand weiter, als eben erst jetzt noch Kolbe Ansichten über die Entstehung dieser Verbindungen veröffentlicht hätte, da weder meine vor vier Jahren erschienenen ersten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand (Göttinger Anzeigen, 1863, 281), noch meine vor zwei Jahren darüber gemachten ausführlichen Mitthei-

---

*) Vom Hrn. Verfasser als Separatabdruck aus d. Zeitschrift f. Chemie erhalten.

lungen und Auffassungen (Jenaische Zeitschrift f. Med. und Naturw. 2, 387), noch meine vor einem Jahr in der Zeitschrift f. Chem. (N. F. 2, 439) gegebenen weiteren Interpretationen der von Fr. und D. erhaltenen Verbindungen erwähnt worden sind. Zum mindesten aber sollte man darnach glauben, dass Kolbe's Auffassung dieser Verbindungen, welche er mitzutheilen sich veranlasst fühlt, eine neue, noch nicht dagewesene sei. Das ist indess keineswegs der Fall, wie wir sehen werden.

Die von Fr. und D. früher für „bittersaures“ und „capronsaures“ Aethyl gehaltenen Verbindungen, welche ich zuerst und schon vor zwei Jahren (Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw. 2, 419) für die Aether einer Aethyl- und einer Diäthyllessigsäure erklärt habe, werden von Kolbe gerade so wie von Fr. und D. durch Umsetzung des Jodäthyls mit einem Mono- und Dinatriumessigäther, der in dem Product der Einwirkung von Natrium und Essigäther enthalten sein soll, entstanden gedacht. Ich habe schon vor zwei Jahren Fr. und D. gegenüber ausgesprochen, dass eine solche Annahme mit den von mir gefundenen Thatsachen im Widerspruch steht und dass es Aufgabe Derjenigen ist, welche diese Annahme zur Basis ihrer Speculationen machen, den Mono- und Dinatriumessigäther in jenem Product aufzusuchen, ihre Existenz nachzuweisen, um so mehr, als beide Säuren, wie ich am nämlichen Orte gezeigt habe, durch einfache Umsetzung aus der Aethyldiacetsäure mit Natronhydrat und Aethernatron hervorgehen können.

Ferner ist die von mir zuerst, schon vor vier Jahren, dargestellte und vor zwei Jahren bereits „Aethyldiacetsäureäther,“ von Fr. und D. zwei Jahre später erhaltene und „äthylacetonkohlensaures Aethyl“ genannte Verbindung nach Kolbe „nichts Anderes, als Essigäther, worin ein Atom Acetyl und ein Atom Aethyl zwei Atome Wasserstoff ersetzen“ und die von Fr. und D. „diäthylacetonkohlensaures Aethyl“ genannte Verbindung, welche ich schon vor einem Jahre als „Diäthyldiacetsäureäther“ bezeichnet habe, nach Kolbe „Essigäther, welcher ein Atom Acetyl

und zwei Atome Aethyl an Stelle von drei Wasserstoffatomen enthält.“ Man sieht also, dass Kolbe's Auffassungsweise auch dieser Verbindungen nichts weniger als neu und ihm eigenthümlich ist.

Neu und ihm eigenthümlich, aber leider nicht richtig ist indessen die Art und Weise, wie diese Aether entstehen sollen. Kolbe sagt: „Bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Natrium und Essigäther entstehen zunächst neben einander Mono-, Di- und Tri-Natriumessigäther und ein Theil Essigäther bleibt unverändert. Dieser Essigäther tritt mit den beiden letztgenannten Verbindungen bei allmählig auf 130° C. steigender Temperatur in zersetzende Wechselwirkung, wobei unter Bildung von Natriumalkoholat zwei einfach acetylrte Essigäther entstehen.“ Zu der Erfindung eines Mono- und Di-Natriumessigäthers haben wir also hier noch die eines Tri-Natriumessigäthers und weiter die Meinung, das Natronsalz der Aethyldiacetsäure sei kein unmittelbares Product der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther, sondern ein erst bei höherer Temperatur durch Wechselwirkung entstandenes. Es ist nichts leichter, als sich von der Unrichtigkeit dieser Vorstellung durch den Versuch zu überzeugen, denn jede, auch die kleinste Menge Natrium, welche auf reinen Essigäther einwirkt, erzeugt sofort dieses Salz. Es geht das daraus hervor, dass der Rückstand, welcher bleibt, wenn der Ueberschuss von Essigäther bei einer seinen Siedepunct nicht oder kaum übersteigenden Temperatur im Wasserbade zum grössten Theil wegdestillirt wird, in kaltem Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt die freie Aethyldiacetsäure sofort abscheidet, welche, von dem noch vorhandenen Essigäther aufgenommen, bei dessen Rectification ganz leicht rein erhalten werden kann.

Als einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von mir gegebenen Reaktionsgleichung:

kann ich ferner anführen, dass wenn man zu einem grossen Ueberschuss von reinem Essigäther eine beliebige, aber bei weitem zu seiner völligen Zersetzung nicht hinreichende Menge

Natrium (es wurden angewandt 4 Pfund Essigäther und 60 Grm. Natrium) fügt und nach der Lösung desselben den Ueberschuss an Essigäther aus dem Wasserbade möglichst abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und mit der für die angewandte Natriummenge berechneten Essigsäuremenge langsam versetzt (1 Mgt auf 1 Mgt.), man nach dem wiederholten Schütteln mit Aether fast genau die Menge Aethyldiacetsäure erhält, welche sich nach der obigen Gleichung bilden muss (170 Grm. berechnen sich, erhalten 165 Grm.). Ausser der Aethyldiacetsäure erhält man nur noch eine geringe Menge Dehydracetsäure, welche als ein Zersetzungsproduct des äthyldiacetsauren Natrons bekanntlich (Jenaische Zeitschr. 2, 409 u. 3, 38) erscheint, wenn Wärme auf dasselbe einwirkt, aber keine Spur weder von Aethylessigsäure, noch Diäthylessigsäure, noch Diäthyldiacetsäure. Es zeigt dies auf's Unzweideutigste, dass diese letzteren drei Säuren Umsetzungsproducte der Aethyldiacetsäure sind.

Ich habe früher die Bildung des Diäthyldiacetsäureäthers aus dem Aethyldiacetsäureäther (Zeitschr. f. Chem. N. F. 2, 441) so erklärt, dass Aethernatron mit letzterem den ersteren und Natronhydrat bildet, das seinerseits mit einem zweiten Mgt. des Aethyldiacetsäureäthers essigsaures Natron und Aethyl-essigsäureäther erzeugt. Es lässt sich indessen auch denken, dass Essigäther und Aethernatron auf Aethyldiacetsäureäther einwirken und damit Diäthyldiacetsäureäther, Alkohol und essigsaures Natron bilden nach der Gleichung:

Ich habe Versuche unternehmen lassen, welche bald darüber Aufschluss geben werden.