Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingelaufen den 4. Januar 1877.)

XXXV. Ueber Acetessigestersynthesen;

von *Johannes Wislicenus.*

1. *Rückblick.*

Von einer älteren, wesentlich resultatlosen Beobachtung Löwig und Weidmann's *) abgesehen, beginnt die Geschichte der Untersuchungen über die Einwirkungsproducte der Alkalimetalle auf die Ester einbasischer organischer Säuren mit dem Jahre 1863, wo Geuther **) eine erste Notiz über die Reaction zwischen Essigsäureäthylester und Natrium veröffentlichte.

Es ist sehr zu bedauern, daß Geuther damals versäumte, für ein schnelleres und sichereres Bekanntwerden der Ergebnisse seiner Untersuchungen zu sorgen, obschon verbreitete Fachzeitschriften in mehr als genügender Zahl ihm zu Gebote gestanden hätten. So konnte es geschehen, daß mehrere Chemiker fast gleichzeitig denselben Gegenstand in Angriff nahmen, ohne von den Arbeiten Geuther's Kenntniß zu besitzen.

Unter letzteren sind es namentlich Frankland und Duppa, welche gemeinschaftlich zu sehr wichtigen und höchst überraschenden Resultaten gelangten und die sich deshalb mit Geuther in das Hauptverdienst der Anbauung dieses Gebietes

*) Berzelius' Jahresbericht 21, 425 aus Pogg. Ann. 49, 95.

**) Göttinger Anzeigen 1863, 281; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1863, 323.

theilen. Kleinere Bausteine wurden noch von verschiedenen Seiten herbeigetragen, doch war die Betheiligung anderer Kräfte vorwiegend eine theoretisch discutirende.

Geuther wurde bei Beginn seiner Arbeit von der eigenthümlichen Ansicht geleitet, dafs die Essigsäure zwei an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome enthalte, welche sich beide durch Alkalimetalle sollten ersetzen lassen. Da es ihm nicht gelang, durch Erhitzen von essigsauerm Natrium mit Natriummetall gemäfs der vermutheten Gleichung *) :

ein zweibasisches Salz zu erhalten, so ging er von wiederholt über Natrium destillirtem Essigäther aus. Er beobachtete, dafs sich in letzterem bis zu 12 pC. Natrium unter lebhafter, von Wasserstoffentwicklung begleiteter Reaction lösen lassen, wobei anfangs stets etwas essigsaueres Natrium entsteht, später sich aber neben Natriumäthylat eine eigenthümliche, durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Aether in federartig gruppirten Nadeln rein gewinnbare Verbindung bildet, deren Zusammensetzung der Formel :

entspricht. Geuther nennt sie „Dimethylencarbonäthylensäthernatron“. Als er diesen Körper mit den Jodüren der Alkoholradicale erhitzte, wurde das Natrium durch letztere vertreten, so dafs z. B. die Producte :

als ätherische, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten von 183° und 195 bis 196° Siedepunkt entstanden.

*) In Folgendem bedeuten Elementsymbole in *Cursivschrift* die alten sogen. Aequivalentgewichte, also $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$ u. s. w.

Beim Erhitzen der ursprünglichen Natriumverbindung im Kohlensäurestrom oder beim Zusammentreffen mit Chlorwasserstoffgas wird das Metallatom unter Eintritt von Wasserstoff herausgenommen und es bildet sich die obstartig riechende, bei 175 bis 177° siedende Flüssigkeit :

neben welcher bei der Zersetzung durch Kohlensäure aufser Natriumcarbonat noch das Salz einer krystallinischen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Säure, der später benannten „Dehydracetsäure“, entsteht.

Den Vorgang der Bildung der Natriumverbindung glaubt Geuther durch die Gleichung :

Zwei Jahre später änderte Geuther in einem ausführlicheren Berichte *) über die mittlerweile weiter fortgesetzte Untersuchung seine Ansichten über die Natur der erhaltenen Producte theilweise.

Das erste Product, die Natriumverbindung, erscheint ihm jetzt als das Salz einer Säure, welche durch Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Eisessigsäure unter theilweisem Zerfall und Bildung von Dehydracetsäure frei gemacht wird. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, für welches er jetzt den corrigirten Siedepunkt zu 180,8° angiebt, wird danach aus „Dimethylencarbonsäureäthylenäther“ oder „Diacetsäureäther“ zu „Aethylendimethylencarbonsäure“ oder „Aethydiacetsäure“, und erst durch Zersetzung der Natriumverbindung mit Jodmethyl und Jodäthyl entstehen die eigentlich zusammengesetzten Aether dieser Säure. Sie selbst ist in trockenem Zustande zwar ohne Wirkung auf

*) Jenaische Zeitschrift f. Medic. u. Naturw. 2, 387; Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1865, 302.

blaues Lackmuspapier und röthet dasselbe langsam erst bei Gegenwart von etwas Wasser, jedoch giebt sie mit Barytwasser direct ein amorphes durchsichtiges „Barymsalz“ $(C_6H_9O_3)_2Ba$, aus dessen frischer wässeriger Lösung essigsaures Kupfer grüne mikroskopische Nadeln des „Kupfersalzes“ $(C_6H_9O_3)_2Cu$ fällt. Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre auf 150° soll die Aethyldiacetsäure in Kohlensäure, Alkohol und Aceton zerfallen, erleidet aber diese Reaction noch leichter beim Kochen mit Säuren oder Basen. Charakteristisch für die „Säure“ ist ferner die kirschrothe Färbung, welche ihr Eisenchlorid ertheilt, während ihre „zusammengesetzten Aether“ von diesem Reagens blau gefärbt werden. Für den Methylester $C_7H_{13}O_3$ giebt Geuther jetzt den corrigirten Siedepunkt $186,8^\circ$, für den Aethylester $C_8H_{15}O_3$ 198° an. Aus dem letzteren erhielt er durch Ammoniak zwei krystallisirbare Derivate, von denen das eine von Wasser nicht, von Alkohol und Aether leicht gelöst wird, in bei $59,5^\circ$ schmelzenden klinorhombischen Tafeln krystallisirt und der Formel $C_8H_{15}NO_2$ entspricht, während das zweite, $C_6H_{11}NO_2$, auch in Wasser lösliche Nadeln von 90° Schmelzpunkt bildet.

Auch die „Dehydracetsäure“ wurde jetzt von Geuther genauer untersucht. Er fand ihren Schmelzpunkt bei $108,5$ bis 109° , ihren Siedepunkt bei $269,6^\circ$ und ermittelte ihre Zusammensetzung zu C_3H_2O , oder vielmehr $C_3H_3O_4$, da nur von letzterer Molecularformel sich die einbasischen Salze $C_3H_7NaO_4 + 2H_2O$, $(C_3H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$ und $(C_3H_7O_4)_2Ca$ ableiten lassen. Ferner wurden noch einige harzartige, neben Dehydracetsäure entstehende Verbindungen analysirt, ohne jedoch auf bestimmte chemische Formeln zu führen.

Ehe diese zweite Geuther'sche Abhandlung erschien, begannen Frankland und Duppa die Resultate ihrer Unter-

suchungen zu veröffentlichen *). Dieselben hängen naturgemäß mit den zunächst von Frankland allein begonnenen klassischen Arbeiten beider Verfasser über die Einwirkung von Zink und Allyljodüren auf Oxalsäureester zusammen und unterscheiden sich von denselben lediglich dadurch, daß zur Reaction auf Essigäther das energischer wirkende Natrium angewendet und das Alkyljodür erst zugesetzt wurde, nachdem die Umsetzung des Essigäthers durch das Metall vollendet war.

Auch Frankland und Duppa beobachteten bei letzterer die Entwicklung von Wasserstoffgas. Dem beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Producte mischten sie direct das Alkyljodür in einer dem angewendeten Natrium entsprechenden Menge zu, worauf unter starker Erwärmung sich viel Jodnatrium abschied. Nachdem die Einwirkung durch längeres Erhitzen auf 100° vollendet war, gaben sie Wasser hinzu und destillirten mit diesem ab.

Unterhalb 40° ging zunächst, als Aethyljodür angewendet worden war, viel Aethyläther, oberhalb 70° etwas unveränderter Essigäther über. Von 100° Siedetemperatur an theilte sich das Destillat in eine wässrige und obenauf schwimmende ätherische Schicht, welche letztere abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Durch letztere ließen sich aus dem zwischen 120 und 265° übergehenden Antheile vier verschiedene Körper isoliren, von denen zwei sich von dem einfachen Essigestermolecule durch Ersetzung von Wasserstoffatomen in der Methylgruppe des Säureradicals durch Aethygruppen ableiten, während die beiden anderen eine

*) Diese Annalen 135, 217; 136, 204 und 328; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1865.

„Verdoppelung des Atoms des Essigäthers“ oder vielmehr des Kohlenstoffgehaltes im Säureradical voraussetzen.

Diese Producte sind :

1. „Aethyllessigsäureäther“, $C_6H_{12}O_2 = \begin{array}{c} CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$, der Aethylester der gewöhnlichen Buttersäure von 119° Siedepunkt, aus welchem bei 161° siedende Buttersäure gewonnen wurde;

2. „Diäthyllessigsäureäther“, $C_8H_{16}O_2 = \begin{array}{c} CH(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ von 151° Siedepunkt, dessen Säure mit der Capronsäure nur isomer, nicht identisch ist;

3. ein bei 195° siedender Aether $C_6H_{14}O_2$, identisch mit dem „Dimethylenacetonäthylenäther“ Geuther's, welcher beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder Barytwasser neben kohlensaurem Salz und Aethylalkohol bei 101° siedendes „äthylirtes Aceton“, $C_5H_{10}O$, liefert und deshalb als „äthylacetonkohlen-saures Aethyl“ benannt wurde, und endlich

4. das zwischen 210 und 212° siedende diäthylacetonkohlen-saure Aethyl“, $C_{10}H_{18}O_3$, welches durch starke Basen in kohlen-saures Salz, Alkohol und „diäthylirtes Aceton“, $C_7H_{14}O$, gespalten wird.

Analoge Producte entstehen bei der Zersetzung der Einwirkungsmasse des Natriums auf Essigäther mit anderen Alkyljodüren. So lieferte Methyljodür neben Propionsäure- und Dimethyllessigsäureäthylester noch „methylacetonkohlen-saures“ und „dimethylacetonkohlen-saures Aethyl“, von welchen das erstere mit Geuther's „Dimethylenaceton-säureäthylenäther“ identisch ist und bei der Verseifung „methylirtes Aceton“, C_4H_8O (81° Siedepunkt), liefert, während der letztere, bei 184° siedende Ester „dimethylirtes Aceton“ $C_6H_{10}O$ von $93,5^\circ$ Siedepunkt giebt.

Theilweise auch mit Hülfe von Amyljodür und später *) mit Isopropyljodür wurde die Allgemeingültigkeit der am Aethyljodür zuerst studirten Vorgänge constatirt.

Die Bildung der einfach alkoholradicalsubstituirtten Acetontkohlensäureester versteht sich von selbst durch die von Geuther ausgeführte Umwandlung des Dimethylencarbonäthylenäthernatrons oder äthylendiacetsauren Natrons $C_6H_8NaO_8$. Für die Erklärung der Entstehung der übrigen Producte aber sahen sich Frankland und Duppa genöthigt anzunehmen, dafs bei der Reaction zwischen Essigäther und Natrium aufser Natriumäthylat und der von Geuther isolirten Verbindung noch drei weitere organische Natriumderivate entstehen müssen.

Diese vier anzunehmenden Natriumverbindungen sind :

1. *Natriumessigsäureäther*, $C_2H_3NaO.O.C_2H_5$:

aus welchem die Monalkylessigester nach der Gleichung :

entstehen werden ;

2. *Dinatriumessigäther*, $C_2HNa_2O.O.C_2H_5$:

welches die Dialkylessigsäureester, z. B.

liefert.

3. Das von Geuther isolirte *natracetontkohlensäure Aethyl*, $C_6H_8NaO_8$, welches nach der Gleichung :

*) Diese Annalen **145**, 78; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1867, 394.

entstehend gedacht wird, und welches zur Bildung der einfach-alkoholradicals substituirten Acetonkohlen säureester führt, die sich schliesslich bei der Verseifung in kohlensaures Salz, Alkohol und alkoholradicals substituirte Acetone zersetzen :

und endlich

4. *dinatracetonkohlen saures Aethyl*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_3$, nach der Gleichung :

entstanden, welches die zweifach-alkoholradicals substituirten Acetonkohlen säureester liefert, die ihrerseits bei Verseifung die zweifach-alkoholradicals substituirten Acetone liefern :

Auch für die Bildung der beiden letzteren eigenthümlichen Verbindungen suchten sich Frankland und Duppa eine plausible Erklärung zu verschaffen, indem sie annahmen, es könne neben dem directen Eintritte von Natrium in das Essigsäureradical eine zweite, der Gleichung :

entsprechende Reaction einhergehen, deren „dem Aethylen äquivalentes“ Hauptproduct sich dann zwischen die beiden Kohlenstoffatome des Säureradicals weiterer Essigäthermolecule einschöbe und so zunächst „natracetonkohlensaures Aethyl“:

liefern würde, aus welch letzterem dann durch einfache Substitution das „dinatracetonkohlensaure Aethyl“ entstehen könnte.

Obschon die Thatsache, daß Geuther unter den Producten der Reaction zwischen Natrium und Essigester neben Natriumäthylat nur die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$ gefunden hatte, von vornherein gegen diese Annahmen Frankland und Duppas sprach, so drängten sich die letzteren durch die Wichtigkeit der von beiden Forschern erhaltenen Resultate gegenüber den kaum bekannt gewordenen Geuther'schen Abhandlungen zunächst so energisch auf, daß die sich weiterhin mit dem Gegenstand beschäftigenden Chemiker sie meist einfach acceptirten; waren sie doch vorläufig zur Erklärung der Bildung der von Frankland und Duppas ausgeführten Synthesen nicht wohl zu umgehen! Die Möglichkeit, Geuther könne die drei übrigen, vorläufig hypothetischen Natriumverbindungen übersehen haben, liefs sich namentlich deshalb nicht abweisen, weil in den Arbeiten von Frankland und Duppas bestimmtere Angaben über die relativen Ausbeuten an Mono- und Dialkylessigester und Dialkylacetonkohlensäureester gegen Monalkylacetonkohlensäureester nicht enthalten sind.

Unter dem Eindrucke der Frankland und Duppas'schen

Hypothesen stand Lippmann *), als er den Acetonkohlen-
säureester (Geuther's Aethyldiacetsäure) $C_6H_{10}O_3$ durch
Zersetzung des vermeintlichen Natriumessigesters mit Chlor-
acetyl nach der vermutheten Gleichung :

darstellte; unter dem gleichen Einflusse befand ich mich selbst,
als ich durch Nöldcke **) die Körper untersuchen liefs,
welche sich bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung von
Natrium und Chloressigester auf Essigester bilden, ja in neuester
Zeit noch haben sich Mixter ***) und Oppenheim †)
diesen Annahmen noch nicht ganz befreien können. Dafs im
Jahre 1867 Kolbe ††) die Bildung des natracetonkohlen-
sauren und dinatracetonkohlen-sauren Aethyls von der An-
nahme directer Metallsubstitute des Essigesters aus zu er-
klären suchte, kann daher nicht auffallen, wenn schon seinen
Hypothesen aufser der Unterstützung durch völlig fehlende
eigene Versuche auch noch die durch den thatsächlichen Ge-
winn der Arbeiten von Geuther und Frankland und
Duppas abgeht.

Kolbe sieht sich nämlich genöthigt, da er sich die Ent-
stehung der Verbindung $C_6H_9NaO_3$ der in „Structurformeln“
übersetzten Gleichung :

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 28; Jahresbericht für Chemie u. s. w.
f. 1868, 510.

**) Diese Annalen 149, 224; Jahresbericht für Chemie u. s. w.
f. 1869, 521.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 499.

†) Daselbst 2, 929.

††) Zeitschrift für Chemie 1867, 636.

entsprechend verlaufend vorstellt, auch noch einen Trinatrium-essigester anzunehmen, welcher in analoger Reaction dinatracetonkohlen-saures Aethyl liefern soll :

Dafs dann aber Frankland und Duppa ohne Zweifel auch aus Trinatracetonkohlen-säureester ableitbare dreifach-alkoholradicals-substituierte Essigsäureester hätten auffinden sollen, dafs weiterhin beim Lösen des Metalles in Essigäther direct schon „Aethyldiacetsäure“ (acetonkohlen-saures Aethyl) von Geuther sowohl, wie von Frankland und Duppa hätte erhalten werden müssen, gemäß der analogen Gleichung

diese damals schon sich aufdrängenden Einwürfe scheint Kolbe bei der Aufstellung seiner Hypothese nicht ernstlich in Erwägung gezogen zu haben, wensschon er die letztere Reaction als möglicherweise vor sich gehend erwähnt.

Die Annahme der Bildung von einfachen Natriumessig-estern ist nun aber seit einer dritten und vierten Arbeit Geuther's *), welche im Jahre 1868 zuerst, wenn auch wiederum nicht in sehr zugänglicher Weise, veröffentlicht wurden, absolut nicht mehr haltbar.

Geuther hatte, trotz sorgfältigsten Arbeitens, von den drei durch Frankland und Duppa neben dem „äthyldiacet-sauren Natron“ oder „natracetonkohlen-sauren Aethyl“ ange-

*) Jena'sche Zeitschrift 4, 241 und 570; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1868, 511.

nommenen Natriumderivaten keine Spur finden können. Er hatte somit volle Veranlassung, sich gegen diese Hypothesen aufzulehnen, sobald es ihm gelang, die Ableitbarkeit der Ester der Mono- und Dialkyleessigsäuren und der Dialkylacetonkohlsäure von der Natriumverbindung $C_6H_9NaO_3$ nachzuweisen. Es gelang ihm dieses zum Theil in schlagendster Weise unter Berücksichtigung des bei den Frankland und Duppa'schen Synthesen stets in der Reaktionsmasse vorhandenen Natriumäthylats.

Nachdem er zuvörderst dargethan hatte, dafs beim Erhitzen von alkoholfreiem Natriumäthylat mit reinem Essigester eine beträchtliche Quantität von „Aethyldiacetsäure“ gebildet wird, etwa nach der Gleichung :

untersuchte er die Umwandlung, welche „Aethyldiacetsäureäther“ (äthylacetonkohlsäures Aethyl von Frankland und Duppa) bei Gegenwart von Essigester durch Natriumäthylat erleidet, wenn man die Ingredienzen nach verschiedenen Mengenverhältnissen bei etwa 120° auf einander einwirken läfst. Er fand, dafs dabei stets gewisse Mengen von Buttersäureester (Siedepunkt 119 bis 120°) entstehen und dafs die Ausbeute am günstigsten war, wenn er die Ingredienzen der möglichen Gleichung :

gemäß zur Anwendung brachte, wensschon die wirkliche Ausbeute an Buttersäureester auch die theoretische Menge keineswegs erreichte.

Mit diesen beiden Thatsachen sind aber die empirischen Elemente zur Erklärung der Frankland'schen Synthesen ohne Zuhülfenahme der hypothetischen drei Natriumverbindungen gegeben.

Zunächst entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf

Essigester entweder nach der alten Geuther'schen oder nach Wanklyn's (siehe unten) Gleichung $C_6H_5NaO_3$ neben $NaO.C_2H_5$. Letzteres wirkt theilweise nach obiger Gleichung Ia weiter auf Essigester so ein, daß neben etwas Aethylalkohol von Neuem $C_6H_5NaO_3$ entsteht. Nachdem Jodäthyl aus letzterem $C_6H_5(C_2H_5)_2O_3$ gebildet hat, wird dieser Ester theilweise durch einen Theil des unveränderten Natriumäthylats nach vorstehender Gleichung IIa in essigsäures Natrium und Buttersäureester gespalten. Ist aber einmal letzterer entstanden, so kann er, in die Gleichung Ia eintretend, zur Bildung von diäthylacetonkohlensäurem Aethyl Veranlassung geben, indem zunächst ein naträthylacetonkohlensäures Aethyl entsteht :

welches mit Jodäthyl sich zu $C_6H_5(C_2H_5)_2O_3$ umsetzt. Letzteres würde dann vielleicht entsprechend Gleichung IIa Diäthylessigsäureester neben buttersäurem Aethyl liefern können :

Es muß hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß Geuther die Gleichung IIb nicht giebt, indessen folgt sie als logische Consequenz aus IIa. Uebrigens steht er schon mit der Gleichung Ib auf dem Boden reiner Vermuthung, da dieselbe empirisch nicht geprüft wurde.

Seit dieser Arbeit Geuther's ist zur Aufklärung der Vorgänge bei den Synthesen Frankland und Duppa's nichts mehr geschehen, so daß sich die Frage noch immer im Zustande ziemlicher Dunkelheit befindet.

Nicht viel besser steht es mit den Vorgängen, welche zur Entstehung der allen weiteren Umsetzungen zu Grunde liegenden Verbindung $C_6H_5NaO_3$ führen.

Fast gleichzeitig mit den ersten Arbeiten Geuther's und

Frankland und Duppa's studirte auch Wanklyn*) die Einwirkung des Natriums auf die Ester einbasischer organischer Säuren, augenscheinlich ebenfalls ohne von jenen Kenntniss zu haben. Er erwartete nach der Gleichung :

die isolirten Radicale der Säuren selbst zu erhalten. Als er reinen Essigsäure- oder Valeriansäureäthylester mit Natrium im zugeschmolzenen Glasrohre auf 130° erhitze, bemerkte er beim Oeffnen der erkalteten Röhren kaum oder gar nicht vermehrten Druck, so dafs sich weder Wasserstoff noch Diäthyl gebildet haben konnte. Als er das fest gewordene Reactionsproduct des Valeriansäureesters mit Wasser behandelte, schied sich ein Oel ab, welches mit Aether gemischt, abgehoben und nach dem Abdampfen im Wasserbade direct analysirt wurde. Trotz etwas abweichender Zusammensetzungsverhältnisse sah Wanklyn dasselbe als *Divaleryl* an und baute darauf weitgehende Hypothesen.

Geuther hat später dieses Wanklyn'sche Elaborat einer vernichtenden Kritik unterworfen und durch El. Greiner**) den Nachweis führen lassen, dafs nicht nur jenes Oel ein Gemisch von mindestens vier isolirbaren Verbindungen war, sondern dafs Wanklyn überdies zwei als Natriumverbindungen in der wässerigen Lösung vorhandene Hauptproducte der Umsetzung: eine schön krystallisirende, bei 125,5 bis 128,5° schmelzende und bei 295° siedende, der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ entsprechende, und eine ölförmige „Säure“ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$, ganz übersehen hatte. Aus dem durch Wasser abgeschiedenen Oele, Wanklyn's *Divaleryl*, liefsen sich durch fractionirte Destillation aufser Valeriansäureäthylester noch zwei Flüssig-

*) Zeitschrift für Chemie 1865, 20; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1864, 461.

**) Jenaische Zeitschrift 3, 41.

keiten : $C_{10}H_{17}O$ (Siedepunkt 180 bis 190°) und $C_{13}H_{20}O_2$ (von 200 bis 210° destillirend) und schliesslich eine in Nadeln von 65° Schmelzpunkt und 230° Siedepunkt krystallisirende Verbindung $C_{23}H_{48}O_3$ abscheiden.

Wanklyn hat auf diese Kritik zwar nicht geantwortet, nahm aber auch weiterhin *) an der Discussion Theil. Indem er nochmals constatirte, dass reiner Essigester mit Natrium kein Wasserstoffgas entwickelt, glaubt er die Bildung des Körpers $C_6H_5NaO_3$ durch die Gleichung :

ausdrücken zu können, indem er denselben als die Triacetylverbindung des dreiwerthig wirkenden Natriums ansprach.

Von seiner im folgenden Jahre **) veröffentlichten Theorie der Frankland und Duppa'schen Synthesen, bei welchen eine angeblich wirklich existirende Verbindung

von deren Darstellung und Eigenschaften man jedoch nichts erfährt, die Hauptrolle spielt, braucht weiter keine Notiz genommen zu werden. Eine vollkommen ausreichende Abfertigung hat dieselbe ohnedieß schon durch Wichelhaas ***) erfahren, wenn auch Wanklyn sich durch letztere keineswegs abhalten liefs, in der eingeschlagenen Richtung weiter zu speculiren.

Von sämtlichen Mittheilungen Wanklyn's hat sich im späteren Verlaufe nur die eine einigermaßen bestätigt, dass von jeder Spur Wasser und Alkohol befreiter Essigäther durch Natrium erst bei höherer Temperatur und ohne Ent-

*) Diese Annalen **149**, 43; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1868, 509.

) Jahresbericht für Chemie f. 1869, 518 und 519; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2, 64 und 425.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 66; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1869, 519.

wicklung von Wasserstoffgas angegriffen wird, wie namentlich Ladenburg *) und in neuester Zeit auch Oppenheim und Precht **) diefs dargethan haben.

An den bisherigen Versuchen in dieser Richtung ist nur auszusetzen, dafs dieselben unter höherem Druck in zugeschmolzenen Glasgefäfsen vorgenommen wurden, wo bei der Gegenwart oder Bildung Wasserstoff aufnehmender, ketonartiger Substanzen Additionen in ausgedehntestem Mafse stattgefunden haben können, dafs ferner bei der Mehrzahl der angestellten Experimente andere chlorhaltige Verbindungen (SiCl_4 und POCl_3) zugegen waren, welche dem Vorgange einen vom normalen abweichenden Charakter ertheilen können. Ich finde wenigstens keine gleichzeitige Notiz, dafs die Hauptproducte der Reaction die normalen gewesen wären.

Bei den Angaben von Oppenheim und Precht ferner fehlt jede Beschreibung des angewendeten Verfahrens, welche zur Bekräftigung einer Thatsache von so fundamentaler Bedeutung gewifs nicht überflüssig gewesen wäre.

Die Theorie der Entstehung und Umsetzung des Natrace-tonkohlenensäureäthyläthers oder „Natracetessigesters“ $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$ ist trotz aller darauf gewendeter Mühen noch aufserordentlich dunkel, die Zahl der zu einer befriedigenden Erklärung vorhandenen Thatsachen noch in hohem Grade lückenhaft geblieben. Es rührt diefs ohne Zweifel zum Theile daher, dafs die Mehrzahl der Versuche, mit Ausnahme der zwar sehr wichtigen, aber nicht völlig durchgeführten Arbeiten Geuthers, nicht mit möglichst reinen Verbindungen, sondern mit dem rohen Producte der Reaction zwischen Natrium und Essigäther an-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 305; Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1870, 635.

) Daselbst **3, 320.

gestellt wurde; Letzteres enthält aber neben $C_6H_5NaO_3$ nicht nur Natriumäthylat, sondern auch noch Dehydracetsäure und amorphe, nicht destillirbare Verbindungen.

Ich habe daher vor etwa drei Jahren in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler und Assistenten eine Reihe von Untersuchungen über Acetessigestersynthesen von Neuem begonnen, von welchen ich mit der Zeit befriedigende Aufklärungen über die äußerst verwickelten Vorgänge und eine ausgiebige Nutzbarmachung derselben für synthetische Aufgaben erwarte.

Die ersten vorläufigen Nachrichten aus dieser größeren Reihe von Arbeiten gab ich in „Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg“ in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 683 und 892, **8**, 1034 und 1206, glaube es jetzt indessen an der Zeit, ausführlichere Publicationen des zum Theil schon sehr angehäuften Beobachtungsmaterials folgen lassen zu sollen. Die letzten theoretischen Ziele sind allerdings noch keineswegs erreicht; die Processe sind großentheils verwickelter, als ich es bei Beginn der Arbeiten selbst vermuthete, wenn schon sich die praktisch wichtigsten Voraussetzungen vollkommen bestätigt und wenigstens zu einer den Thatsachen entsprechenden Theorie der Frankland und Duppa'schen Synthesen geführt haben.

Mit der Zeit wird sich aus der Summe der in den verschiedensten Richtungen ermittelten Thatsachen wohl ein klares Bild der Vorgänge entwickeln lassen. In der Aufstellung von Hypothesen über ihren Verlauf hat mich der sich allmählig vertiefende Einblick in die Reactionen und die Erweiterung des Untersuchungskreises in hohem Grade vorsichtig gemacht.

Ich kann es an dieser Stelle nicht unterlassen, der Unterstützung mit größter Anerkennung zu gedenken, welche mir bei den betreffenden Untersuchungen durch Herrn Privatdocenten Dr. Max Conrad zu Theil wurde. Derselbe über-

nahm nicht nur einen Theil der betreffenden Arbeiten, sondern leistete namentlich auch als Assistent an der organischen Abtheilung des hiesigen Universitätslaboratoriums in der Ueberwachung und Leitung der Arbeiten vorgerückterer Studirender die werthvollste und oft ganz selbstständige Hülfe.

2) Studien über die Vorgänge bei den Synthesen Frankland und Duppa's.

Wie ich schon in dem vorstehenden Abschnitte zu zeigen versucht habe, ist es nach den Ergebnissen der Arbeiten Geuther's durchaus unfraglich, daß die Entstehung der von Frankland und Duppa bei Einwirkung von Jodalkylen auf das rohe Product der Reaction zwischen Essigäther und Natrium gewonnenen Körper von dem „natracetonkohlen-sauren Aethyl“ oder *Natracetessigester* hergeleitet werden muß.

Die Bildung der Alkylacetonkohlen säureäthylester ist nach der Gleichung :

ohne weiteres verständlich und die Entstehung von Aethyl-estern alkylirter Essigsäuren beim Erhitzen mit Natriumäthylat und Essigäther wenigstens nachgewiesen worden. Ob die für den letzteren Proceß gegebene Gleichung Geuther's :

indessen wirklich der Ausdruck des Vorganges ist, bleibt zweifelhaft, da weder der Versuch gemacht wurde, die Zersetzung auch ohne Mitwirkung von Essigäther vorzunehmen, noch auch quantitative Beobachtungen vorliegen.

Ueber die gleichzeitige Entstehung von Dialkylacetonkohlen säureäthylestern, oder kürzer Dialkylacetessigestern, schweigt Geuther ganz. Vielleicht indessen erblickt er in dem Nachweise der Bildung von Natracetessigester beim Er-

hitzen von Natriumäthylat mit Essigäther *) eine Andeutung dafür, daß in derselben Weise beim Zusammenwirken von Essig- und Buttersäureäther und Natriumäthylat (Gleichung Ib des vorigen Abschnittes) Natriumäthylacetessigester entstehen könne, der sich dann allerdings mit Aethyljodür zu Diäthylacetessigester umsetzen würde. Letzterer könnte sich gegenüber Natriumäthylat und Essigäther ähnlich wie Monäthylacetessigester verhalten, d. h. unter Bildung von Diäthyllessigsäure gespalten werden (Gleichung IIb). Uebrigens meint Geuther, schon beim bloßen Erhitzen von Natriumäthylat mit Essigäther auf 130° neben Buttersäureester auch den der Diäthyllessigsäure erhalten zu haben, ohne indessen die Thatsache zu erhärten und als eine sicher constatirte zu geben.

Bei näherer Ueberlegung erscheinen indessen die eben erwähnten Reactionen zwischen Natriumäthylat und Essigäther zur Erklärung der Frankland und Duppa'schen Synthesen nicht wohl anwendbar, weil sie in einiger Ausdehnung erst bei Temperaturen stattfinden, welche bei den erwähnten Synthesen gewiß nicht erreicht wurden.

Es drängt sich dagegen eine andere, eigentlich weit einfachere Möglichkeit über die Natur der Vorgänge auf, wenn man die von Geuther festgestellten Eigenschaften des Acetessigesters in ihrer Gesamtheit im Auge behält. Geuther betrachtete denselben in seiner ersten Arbeit wirklich als Ester und nannte ihn „Diacetsäureäther“, in der folgenden Publication dagegen spricht er ihn (trotz seiner Neutralität gegen Lackmus) als Säure (Aethyldiacetsäure) an, „da sie sich mit Basen einfach unter Wasseraustritt vereinigt.“ Da Barytwasser das „Baryumsalz“ liefert, welches sich mit essigsauerm Kupfer und mit Silbernitrat in das Kupfer- und das Silber-„Salz“ umsetzt, so wird auch Natriumhydrat das „Natrium-

*) Jenaische Zeitschrift 4, 570 u. f.

salz“, d. h. den Natracetessigester, geben. Wenn dies aber geschieht, so sollte Acetessigester sich noch leichter mit Hilfe von Natriumäthylat in das Natriumderivat überführen lassen :

Wenn nun der Aethylacetessigester von Neuem im Stande wäre, ein Wasserstoffatom gegen Natrium auszutauschen, so könnte in dem Gemenge von Natracetessigester und Natriumäthylat (dem Rohproducte der Reaction zwischen Essigäther und Natrium) und Aethyljodür auf anfangs gebildeten Aethylacetessigester noch vorhandenes Natriumäthylat wirken

$\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_8 + \text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_8\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_8 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
und der so entstandene Naträthylacetessigester mit noch unverändertem Jodäthyl in Diäthylacetessigester übergehen :

Das Reaktionsgemisch würde alsdann Aethyl- und Diäthylacetessigester enthalten, von welchen letzterer ähnlich wie der erstere durch Natriumäthylat und unverändert vorhandenen Essigäther gespalten werden und dabei Diäthylessigsäureester liefern könnte.

Das analoge Verhalten des Acetessigesters und Aethylacetessigesters gegen Natriumäthylat setzt natürlich voraus, daß beide analog constituirte Verbindungen seien, d. h. ersterer eben auch ein Ester und nicht, wie Geuther will, eine Säure ist.

Es wird hier der Ort sein, in Kürze an die Gründe zu erinnern, welche gegen die Geuther'sche und für die Frankland'sche Ansicht über die Natur des Acetessigesters sprechen. Sie liegen, ganz abgesehen von der Neutralität der reinen Verbindung gegen Pflanzenfarben, namentlich in dem Verhalten der durch Einwirkung von Alkyljodüren auf die ursprüngliche Natriumverbindung entstehenden Producte.

Ist Acetessigester $C_6H_{10}O_2$ wirklich eine Aethyldiacetsäure, so wäre seine Spaltung beim Kochen mit Alkalien in Kohlensäure und gewöhnliches Aceton durchaus nicht mit der That-
sache vereinbar, daß die aus dem Natriumsalze und Alkyljodüren erhaltenen Ester dieser Säure kein Aceton, sondern die be-
treffenden alkylsubstituirten Acetone liefern. So erhielten Frankland und Duppa aus dem Methylacetessigester, der nach Geuther nur der Methyläther der Aethyldiacetsäure sein kann, methyliertes Aceton (Methyläthylketon), aus Aethyl-
acetessigester Aethylaceton (Methylpropylketon) und aus Isopropylacetessigester Isopropylaceton (Methylisobutylketon).

Die für das Natriumatom des Natracetessigesters (des Natriumsalzes der Aethyldiacetsäure nach Geuther) ein-
geführten Alkyle finden sich in den Spaltungsproducten der zuerst gebildeten Verbindungen *direct mit Kohlenstoff ver-*
einigt wieder vor, auch die erst gebildeten Körper werden sie deshalb aller Wahrscheinlichkeit nach in unmittelbarer Kohlenstoffbindung enthalten. Ist aber dieß der Fall, so wird
auch das Natriumatom des Natracetessigesters (für welches das Alkyl ja eingeschoben wurde) nicht in Salzweise, d. h. durch Sauerstoffvermittlung, sondern unvermittelt mit dem Kohlenstoff des Kerns vereinigt sein. Die drei empirischen Gleichungen :

verlangen unbedingt analoge Constitution des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte. Dieselbe wäre aber nicht vorhanden, wenn $C_6H_{10}O_2$ Aethyldiacetsäure, $C_6H_9(C_2H_{2n+1})O_2$ ihr Alkylester wäre. In welcher Beziehung die Dialkylacet-
essigester zu den beiden vorigen stehen sollten, ist nach der Geuther'schen Anschauung durchaus nicht ersichtlich. Diese

innere Schwierigkeit erklärt wohl auch, weshalb Geuther in seinen verschiedenen Arbeiten die Dialkylacetessigester kaum erwähnt und jedenfalls nicht näher auf sie eingeht.

Gegen die Frankland'sche Auffassung, $C_6H_5NaO_3$ sei „natracetonkohlen-saures Aethyl“

konnte früher etwa das Bedenken gegen die Annahme directer Substituierbarkeit eines mit Kohlenstoff unmittelbar verbundenen Wasserstoffatoms durch Metalle ins Gewicht fallen. Seit aber derartige Vorgänge auch in anderen Gruppen organischer Körper (wie beim Acetylen, seinen Homologen und Analogen und bei den Nitroëthanen) bekannt geworden sind, hat diese Deutung ihre besorgniserregende Singularität verloren. Es kann uns heute nicht mehr auffallen, daß an einem Kohlenstoffatome, welches direct mit zwei CO-Gruppen vereinigt ist, die Anlagerung von Metallen für Wasserstoff stattfindet. Genügen ja doch schon die Vereinigung mit einer Nitrilgruppe in den Nitroëthanen, ja die bloße Verminderung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkerne bei den acetylenartigen Körpern, um einen ähnlichen Zustand „electrochemischer Polarisation“ zu bedingen.

Sollten durch besondere Versuche die bei Frankland's Acetessigestersynthesen verlaufenden Vorgänge aufgeklärt werden, so war noch auf einen weiteren Punkt Rücksicht zu nehmen.

Frankland und Duppa nehmen an *), das „diäthyl-acetonkohlen-saure Aethyl“, der Diäthylacetessigester, entstehe

*) Diese Annalen 130, 211.

aus einem bei der Reaction zwischen Natrium und Essigäther direct gebildeten „dinatracetonkohlessauren Aethyl“ oder Dinatracetessigester :

Von einer solchen Verbindung hat Geuther in dem rohen Reactionsproducte *nichts* gefunden. Könnte er in dem Gemenge schwer zu behandelnder, leicht veränderlicher Körper geringe Quantitäten einer solchen Substanz auch übersehen haben, so spricht dagegen doch ganz entschieden, zusammen mit der anerkannten Zuverlässigkeit Geuther'scher Beobachtungen, der Umstand, daß Frankland und Duppa beträchtliche Quantitäten der Umwandlungsproducte dieses hypothetischen Körpers zu isoliren vermochten. Es hätte demnach derselbe gewiss in so großer Menge vorhanden sein müssen, daß er einem Forscher, wie Geuther, nicht hätte entgehen können. Immerhin verlangte diese Frage nochmalige experimentelle Prüfung.

Einwirkung von Natrium auf Acetessigester. — Daß Natrium von Acetessigester unter Wasserstoffgasentwicklung aufgenommen wird, beobachtete bereits Geuther. Die Einwirkung geht anfangs mit großer Heftigkeit, starker Wärmeentwicklung und beträchtlichem Aufschäumen vor sich. Dabei tritt regelmäßig theilweise Zersetzung der Producte oder Ingredienzien ein, wie die Braunfärbung der Masse beweist. Sehr bald, noch lange bevor 1 Atom des Metalles auf je 1 Mol. Acetessigester gelöst ist, nimmt die Energie der Reaction beträchtlich ab. Es scheidet sich ein fester Körper (Natracetessigester mit etwas kohlessaurem Natrium und anderen Verbindungen) als Kruste an der Oberfläche des Metalles aus und verhindert dadurch die Vollendung der Umsetzung. Gleich-

zeitig zeigt sich der deutlich auftretende Geruch nach Essigäther.

Giebt man zur Mäßigung der Reaction das Natrium in kleinen Portionen zum Acetessigester, so tritt die Abscheidung fester Massen gleichwohl bald ein. Man hat daher zu Verdünnungsmitteln zu greifen, welche einmal den Natracetessigester in Lösung erhalten, andererseits die Temperatur nicht hoch ansteigen lassen.

Ich wählte anfangs zu diesem Zwecke reinen alkohol- und wasserfreien Aether, indessen auch hier trat Abscheidung von Natracetessigester ein, noch bevor der Gleichung :

Genüge geleistet war. Bedeutend bessere Erfolge ergab die Anwendung von reinem krystallisirbarem, über Natrium rectificirtem Benzol. Die Menge der Verdünnungsmittel muß dabei in ziemlich engen Grenzen gehalten werden. Setzt man zu viel (wesentlich mehr als das dem Acetessigester gleiche Volum) hinzu, so scheidet sich auch in der Wärme oft Natracetessigester ab, bleibt aber das Volum des Benzols zwischen dem des Acetessigesters und $\frac{3}{4}$ bis der Hälfte, so gelingt es fast, die der obigen Gleichung entsprechende Menge des Metalls zu lösen, wenn man nach Beendigung der ersten heftigen Wasserstoffentwicklung das Gefäß auf dem Wasserbade erhitzt. Schon anfangs kommt bei Zusatz des Metalls das Benzol zum Sieden, so daß stets mit Rückflusskühler gearbeitet werden muß.

Auch wenn alle Umstände höchst glücklich ineinander greifen, die ganze Masse bei Siedetemperatur des Benzols vollkommen flüssig und fast farblos bleibt, gelingt es doch

niemals mehr als 1 At. Natrium je einem Molecul Acetessigester einzuverleiben, ja die gelöste Menge des Metalls erreicht selbst diesen Werth nie ganz vollkommen, es schwimmen dann in der Flüssigkeit glänzende Natriumpartikel, welche nicht mehr kleiner werden. Erhitzt man noch längere Zeit, so trübt sich das Liquidum und nimmt eine dunkle Färbung an; gleichzeitig tritt der Geruch nach Essigsäureäthylester mit immer größerer Deutlichkeit auf; genug die Folgen weitgehender Zersetzungen machen sich immer entschiedener bemerklich.

Ich habe mehr als zehn Einzelversuche zur Bestimmung der vom Acetessigester aufnehmbaren Metallmengen selbst angestellt und in mehreren Hunderten von Fällen mich überzeugen können, dafs ihre Resultate durchaus zuverlässig sind.

Zu den von mir ausgeführten Prüfungen wurde stets ganz reiner, farbloser, bei der Rectification zwischen 180 und 182° übergehender Acetessigester, und zwar immer in der Menge von 65 Grm. ($\frac{1}{2}$ Mol. in Grammen) angewendet. In einem Kölbchen, welches durch doppelt durchbohrten Stopfen einmal mit dem Rückflusskühler in Verbindung stand, andererseits für etwa später folgenden Zusatz von Alkyljodüren mit einem Hahntrichter versehen war, wurde diese Quantität mit nicht ganz dem gleichen Volum Benzol vermischt und dann mit genau gewogenen Mengen metallischen Natriums in Form ziemlich dünner Scheiben versetzt. Nach Vollendung der ersten heftigen Wirkung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis von den noch in der Flüssigkeit schwimmenden Natriumstückchen keine Wasserstoffentwicklung mehr ausging. Hierauf wurde mit Hülfe von (den eisernen Verbrennungslöffeln ähnlichen) Glaslöffelchen alles noch unveränderte Natrium herausgefischt, in absolut reinem Aether oder Benzol abgewaschen, zwischen Fließpapier schnell getrocknet und in ein

Steinöl enthaltendes, genau tarirtes verschleißbares Glas gegeben und in diesem gewogen.

Die Gewichtsbestimmungen wurden nur bis auf $\frac{1}{10}$ Grm. genau ausgeführt.

Ich führe hier aus den so angestellten Ermittlungen nur die extremsten Fälle an. In der Uebersicht ergiebt die dritte Columnne „Natriumatome“ die Anzahl der Metallatome, welche je einem Molecul Acetessigester zugesetzt wurden, die sechste „pC. von 1 At.“ den gelösten Procentbetrag gegen 1 At. Natrium auf je 1 Mol. Acetessigester an.

Acetessigester	Angewendet		Natrium	Natrium	
	Natrium	Natriumatome	unverändert	gelöste Menge	gelöst pC. von 1 At.
65 Grm.	11,5 Grm.	1 At.	0,6 Grm.	10,9 Grm.	94,8 pC.
65 „	11,5 „	1 „	0,4 „	11,1 „	96,5 „
65 „	23,0 „	2 „	12,0 „	11,0 „	95,7 „
65 „	15,0 „	1,3 „	3,7 „	11,3 „	98,8 „
65 „	11,5 „	1 „	0,3 „	11,2 „	97,4 „

Wesentlich niedriger fällt die gelöste Natriummenge aus, wenn man den Acetessigester in nicht ganz reinem Zustande, z. B. in Form der bei der Abscheidung aus dem rohen Producte zwischen 178 und 182° übergehenden Fraction der zweiten oder dritten Rectification anwendet. Werden dagegen noch unreinere Präparate, z. B. der bei der ersten Fractionirung des Rohproducts zwischen 165 und 185° übergegangene Antheil, benutzt, so löst sich manchmal die ganze theoretische Menge auf, jedenfalls weil dann noch etwas unveränderter Essigäther und wohl auch Alkohol vorhanden sind.

Läfst man die in der Wärme, klare möglichst farblose gesättigte Lösung von Natrium in Acetessigester und Benzol erkalten, so erstarrt sie zu einem festen mikrokrySTALLINISCHEN Kuchen, der sich auf dem Wasserbade wieder verflüssigt. Setzt man in der Wärme noch das mehrfache Volum Benzol hinzu, so scheidet sich beim Abkühlen alsbald krySTALLINISCHER

Natracetessigester in beträchtlicher Menge aus. Auf einem Saugfilter gesammelt, mit reinem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet stellt derselbe einen fast farblosen Kristallfäz dar, welchem alle Eigenschaften der von Geuther entdeckten Verbindung und auch deren normaler Metallgehalt (15,13 pC. Na) zukommen.

0,4312 Grm. ergaben nämlich, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,1994 Na_2SO_4 , entsprechend 14,98 pC. Natrium.

Auch aus mit Aether verdünntem Acetessigester erhält man reinen Natracetessigester in derselben Form, denn

0,5712 Grm., im Vacuum getrocknet, lieferten 0,2655 Na_2SO_4 oder 15,06 pC. Natrium.

Von einem Dinatracetessigester kann nach diesen Beobachtungen keine Rede mehr sein. Die von Frankland und Duppa aufgestellte Hypothese für die Entstehung der Dialkylacetessigester ist demnach abzulehnen.

Ueberführung von Natracetessigester in Aethylacetessigester. — Fügt man zu der klaren gesättigten warmen Lösung von Natrium in mit Aether oder Benzol verdünntem Acetessigester allmählig Aethyljodür, so trübt sich die Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken durch abgeschiedenes feinpulveriges Jodnatrium. Die Menge desselben nimmt sehr schnell zu und die Flüssigkeit geräth in lebhaftes Sieden. Man läßt daher zweckmäfsig das Aethyljodür nicht auf einmal, sondern in drei oder vier Portionen mit Hülfe eines Hahntrichters zufliefsen, während der Kolben mit dem Rückflufskühler verbunden bleibt. Zu langsam darf jedoch dieser Zusatz nicht geschehen, da man sonst allzu grofsen Verlust durch Zersetzungen erleidet, unter deren Producten sich namentlich Buttersäureester durch seinen Geruch bemerkbar macht. Ist alles Aethyljodür zugegeben, so läßt man erkalten, fügt unter Umschütteln soviel Wasser hinzu, dafs eben das Jodnatrium gelöst erscheint, isolirt die oben aufschwimmende ätherische Schichte mit Hülfe des Scheidetrichters, wäscht sie in diesem

noch einmal durch Schütteln mit kleinen Mengen Wasser, und trocknet sie durch Eintragen von wasserfreiem Kaliumcarbonat, bis letzteres nicht mehr feucht wird. Aus der schliesslich filtrirten Flüssigkeit destillirt man zunächst auf dem Wasserbade Aether oder Benzol möglichst ab und rectificirt den Rest über freiem Feuer.

Die Abscheidung des reinen Aethylacetessigesters gelingt unter diesen Umständen sehr leicht. Zwei- bis dreimaliges Durchfractioniren genügt, um beträchtliche Mengen des bei 195 bis 198° siedenden Aethylacetessigesters zu erhalten. Die Ausbeute ist jedoch keineswegs eine constante. Sie steigt bis 60, auch 70 pC. und allerhöchstens gegen 80 pC. des theoretischen Betrages, kann aber unter Umständen eine viel geringere werden. Es kommt nämlich ganz darauf an, in wie langer Zeit man sämmtliche Vorgänge, die Lösung des Metalls und die Einwirkung des Aethyljodürs vollendet hat. Je kürzer dieselbe ist und je niedriger die Temperatur dabei blieb, desto reichlicher fällt der Ertrag aus; er sinkt mit längerer Dauer der Erhitzung und höherer Temperatur. Meinen Schülern ist es wiederholt begegnet, dass sie bei analogen Umsetzungen, wenn sie Anfangs die erhaltenen Warnungen nicht beherzigten, fast nichts von dem gewünschten Producte erhielten, bei sorgfältigerer Wiederholung aber sehr gute Ausbeuten erzielten. Auf die den Ertrag vermindernenden Zersetzungen komme ich später zurück.

Die Analyse des von mir wiederholt und in grossen Quantitäten dargestellten Aethylacetessigesters ergab folgende, zur Formel stimmende Werthe.

0,2562 Grm. Substanz von 195 bis 197° lieferten 0,5680 CO₂ und 0,2024 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	60,76	60,46
H ₁₄	8,86	8,78
O ₈	30,38	—

Verhalten des Aethylacetessigesters gegen Natrium. — Metallisches Natrium löst sich in reinem Aethylacetessigester wiederum unter starker Erwärmung und Anfangs stürmischer Wasserstoffgasentwicklung auf. Die Reaction ist indessen nicht ganz so heftig wie beim Acetessigester selbst. Sie nimmt in Folge dessen längere Zeit in Anspruch und ist von weitergehenden Zersetzungen begleitet, unter deren Producten, durch den Geruch bald erkennbar, *Buttersäureester* auftritt. Es ist auch hier erforderlich, gleich Anfangs Aether oder Benzol als Lösungsmittel für die entstehende Verbindung zuzusetzen. Wird das Metall in sehr dünnen Scheiben angewendet, so löst sich auch jetzt wieder nahezu (90 und einige Procente des berechneten Betrags) ein Atom auf je ein Molecul des Aethylacetessigesters, nie jedoch die ganze oder gar eine größere relative Menge. Beim Erkalten wird die Masse fest, jedoch nicht in dem Mafse, wie die Lösung des Acetessigesters, da der entstandene *Naträthylacetessigester* sich in Aether und Benzol beträchtlich leichter als der *Natracetessigester* löst. In Folge dessen gelingt die Reindarstellung des *Naträthylacetessigesters*, wenigstens größerer Mengen, weit weniger leicht. Aus Aether abgeschieden und im Vacuum völlig getrocknet erscheint auch er als fast farbloser schwach glänzender Krystallfilz, von welchem

0,8214 Grm. nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1292 Na_2SO_4 hinterließen. Das entspricht einer Menge von 13,02 pC. Metall gegen den aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$ berechneten Werth von 12,78 pC.

Aethylacetessigester nimmt daher ein Natriumatom, und nie mehr, direct auf :

Einwirkung von Aethyljodür auf Natriäthylacetessigester. — Fügt man zu einer warmen gesättigten Lösung von Natrium in einem Gemisch von Aethylacetessigester und Benzol die dem Metall äquivalente Menge von Aethyljodür, so trübt sich die Flüssigkeit abermals durch ausfallendes Jodnatrium und geräth in Folge der durch die Reaction verursachten Wärmeentwicklung ins Sieden. Sobald letzteres aufhört, erhitzt man noch einige Stunden im Wasserbade, läßt erkalten und scheidet durch Wasserzusatz eine oben aufschwimmende, stets rothbraun gefärbte Flüssigkeitsschicht ab, welche nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat rectificirt wird.

Die Destillation beginnt schon unterhalb 80°. Sobald das Benzol abdestillirt ist, steigt das Thermometer langsam bis 160°, dann schnell bis über 190°, um sich schließlich bis auf 250° zu heben, wo ein ziemlich beträchtlicher zähflüssiger Rückstand sich zu zersetzen beginnt. Es fällt bei wiederholter Rectification der oberhalb 190° übergegangenen Antheile auf, daß zwischen 210 und 212°, dem von Frankland und Duppa angegebenen Siedepunkte des Diäthylacetessigesters, eine relativ nur geringe Flüssigkeitsmenge übergeht und das Thermometer schnell, bei 216 bis 218° aber langsamer steigt. Die Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Fractionen ändern sich bei öfters wiederholtem Durchrectificiren sogar noch mehr zu Ungunsten des Antheils 210 bis 212° und zu Gunsten der Partie 216 bis 218°, wie folgende Uebersicht zeigt.

Als einmal 76 Grm. reiner Aethylacetessigester ($\frac{1}{2}$ Mol. in Grammen), welche fast 11 Grm. Natrium (anstatt 11,5 Grm.) gelöst hatten, mit 80 Grm. Aethyljodür behandelt worden waren, destillirten

		bei der 1. Rectification		bei der 2. Rectification	
zwischen 190 und 200°		15,0 Grm.		18,2 Grm.	
"	200 " 210°	8,5	"	4,6	"
"	210 " 212°	4,2	"	3,0	"
"	212 " 214°	5,0	"	4,0	"
"	214 " 216°	8,0	"	4,6	"
"	216 " 218°	18,5	"	20,5	" (beim 25pC.)
"	218 " 220°	10,8	"	7,4	"
"	220 " 230°	6,0	"	4,0	"
"	230 " 240°	8,6	"	4,2	"
		77,1 Grm.		70,5 Grm.	

Bei der nun ausgeführten Elementaranalyse stimmten die mit der Fraction 210 bis 212° gewonnenen Werthe auch keineswegs zu den für Diäthylacetessigester berechneten, sondern lagen zwischen diesen und den der Formel des Aethylacetessigesters zukommenden.

I. 0,2571 Grm. gaben 0,5975 CO₂ und 0,2134 H₂O = 63,88 pC. C und 9,22 pC. H.

II. 0,2018 Grm. gaben 0,4680 CO₂ und 0,1671 H₂O = 63,25 pC. C und 9,20 pC. H.

Der zwischen 216 und 218° übergegangene Antheil dagegen lieferte zur Formel C₆H₈(C₂H₅)₂O₃ passende Zahlen :

III. 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,4695 CO₂ und 0,1765 H₂O.

Als die betreffende Portion nochmals fractionirt und der bei 218° übergehende Antheil für sich gesammelt und analysirt wurde, lieferten

IV. 0,2800 Grm. Substanz 0,6600 CO₂ und 0,2465 H₂O.

V. 0,2514 " " 0,5941 " " 0,2202 "

	Berechnet	Gefunden		
		III.	IV.	V.
C ₁₀	64,52	63,86	64,29	64,45
H ₁₂	9,67	9,78	9,78	9,73
O ₃	25,81	—	—	—

Auch die unterhalb 160° übergehenden Antheile wurden oft wiederholter fractionirter Destillation unterworfen. Es gelang auf diese Weise, gewisse Quantitäten von den Siede-

punkten 72 bis 74°, 116 bis 120° und 149 bis 155° zu isoliren, während die Hauptmenge, vorwiegend Benzol, zwischen 80 und 86° übergang. Dem Geruche nach waren jene drei Fractionen unzweifelhaft Essigsäure-, Buttersäure- und Diäthyllessigsäure-Aethylester. Bei der Verseifung lieferten sie in der That die Salze der drei Säuren. Dem Essigsäureester und Benzol waren noch gewisse Mengen von Aethyljodür beigemischt, welche der Umsetzung entgangen waren.

Natrium und Diäthylacetessigester. — Der reine, bei etwa 218° siedende *Diäthylacetessigester* wird von metallischem Natrium gar nicht mehr angegriffen. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Wasserbadhitze entwickelt sich Wasserstoff und auch sonst ist eine Abnahme des Metalls, selbst nach tagelangem Zusammenstehen in verschlossenen Gefäßen, nicht bemerkbar.

Alle niedrigeren Fractionen dagegen entwickeln mit Natrium Wasserstoff, und zwar um so lebhafter und reichlicher, je tiefer ihr Siedepunkt unterhalb 218° liegt. Der zwischen 210 und 212° übergehende Antheil z. B. giebt eine ziemlich lebhafte Reaction und löst bis etwa $\frac{1}{5}$ der für Aethylacetessigester sich berechnenden Metallmenge auf. Man wird daher gut thun, bei Darstellung von Dialkylacetessigestern die niedriger siedenden Fractionen jeweilig mit Natrium zu sättigen und wieder durch Alkyljodür zu zersetzen. In der That haben spätere Erfahrungen die Zweckmäßigkeit dieser Behandlung ergeben.

Nachdem durch die vorstehend mitgetheilten Versuche erwiesen war, *dafs ein Molecul Acetessigester nur ein einziges Atom Natrium aufzunehmen vermag, dafs aber sofort ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar wird, wenn das zuerst eingeführte Metallatom durch Alkoholradi-*

cale substituirt ist, dafs ferner der entstehende Natralkylacetessigester mit Alkylhaloïden sich in *Dialkylacetessigester* umsetzt,

so galt es nachzusehen, ob diese Reactionen nicht vielleicht auch mit Hilfe von Natriumäthylat an Stelle des Natriums ausgeführt werden können.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetessigester. —

Das zu den Versuchen angewendete Natriumäthylat wurde durch Lösen von 1 Theil Natrium in 10 Theilen ganz absoluten Alkohols, Abdestilliren des Ueberschusses an letzteren und Zersetzung der Natriumäthylat-Aethylalkoholverbindung bei 200° im trockenen Wasserstoffströme dargestellt, schnell zerrieben und in trockenen Gefäßen mit der äquivalenten Menge reinen Acetessigesters vermischt.

Es tritt sofort starke Erwärmung ein, wobei das feste Natriumäthylat verschwindet und die sich gelb färbende Flüssigkeit lebhaft zu sieden beginnt. Die Temperatur des Dampfs beläuft sich auf 78°, steigt aber mit der Zeit etwas höher. Die Anfangs übergehenden Destillate besitzen fast reinen Alkoholgeruch. Erst später tritt Essigäther bemerkbar auf. Unterstützt man die Destillation schliesslich durch Wasserbadhitze, so vermehrt sich das Destillat nicht unbeträchtlich, während eine gelbbraune, fast feste Masse zurückbleibt. Letztere liefert beim Erhitzen im Oelbade bis auf 180° noch mehr eines farblosen, sehr stark nach Essigäther riechenden Destillats.

Um die anscheinende Bildung von Aethylalkohol möglichst sicher darzuthun, wurde eine gröfsere Menge des freiwillig Uebergehenden dargestellt und für sich rectificirt. Bei etwa

70° beginnt das Sieden. Das Thermometer aber steigt schnell auf 78° und geht dann sehr langsam auf 79° hinauf. Bei 80° ist das Destillationsgefäß frei von Flüssigkeit.

Das zwischen 78 und 80° Uebergangene zeigt bei wiederholter Rectification keine Aenderung des Siedepunkts. Es riecht wie Aethylalkohol mit geringer Andeutung des Essigäthergeruchs, welcher durch noch so oft wiederholte Destillation nicht beseitigt werden kann und verbrennt sehr leicht mit blauer Flamme. Der Geschmack ist der brennende des absoluten Alkohols. Mit Wasser mischt sich die Flüssigkeit unter sehr bemerkbarer Erwärmung, die Gemische schmecken wie verdünnter Aethylalkohol. Geglühtes kohlen-saures Kalium bleibt darin vollkommen trocken. Beim Einbringen von Acetylchlorür tritt höchst energische Umsetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein. Wäscht man das Product darauf mit syrupdicker Lösung von Kaliumcarbonat, so zeigt sich der Geruch des reinen Essigesters in aller Stärke. Die abgeschiedene, über geglühtes Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Schicht geht dann zwischen 72 und 74° vollkommen über.

Chlorbenzoyl reagirt auf das Destillat Anfangs nur langsam, energischer, sobald Erwärmung eintritt oder von aussen hervorgerufen wird. Fügt man zu 10 Grm. des Destillats nicht mehr als 15 Grm. Benzoylchlorür (etwa $\frac{1}{2}$ Mol. auf 10 Grm. Aethylalkohol), erhitzt dann einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade und wäscht das wiedererhaltete Product mit Sodalösung, so zeigt das sich abscheidende Oel den Geruch des Benzoësäureäthylesters. Bei der Rectification geht fast Alles bei dem Siedepunkte des letzteren, 210 bis 212°, über.

Leitet man zu dem bei 78 bis 80° übergegangenen Destillate unter Abkühlung Jodwasserstoff, so scheidet später zugesetztes Wasser schwere Oeltropfen ab, welche wie Aethyl-

jodür riechen und auch beim Siedepunkte desselben (70 bis 73°) überdestilliren.

Darf nach diesem Verhalten der zwischen 78 und 80° übergehende Haupttheil des freiwillig aus einem Gemisch von ganz alkoholfreiem Natriumäthylat und Acetessigester Ueberdestillirten unbedingt als Aethylalkohol betrachtet werden, so läßt sich eben so leicht der Nachweis führen, dafs der nicht über 100° erhitzte Rückstand beträchtliche Mengen von Natriumacetessigester enthält.

In etwa dem gleichen Volum siedenden Benzols löst derselbe sich gröfstentheils auf. Giefst man jetzt die klare Flüssigkeit ab, so scheidet sich beim Erkalten viel Natracetessigester als feinkrystallinische Masse aus, welche mit kaltem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet einen feinen Krystallfilz bildet.

0,3865 Grm. desselben gab 0,1843 Na_2SO_4 oder 15,45 Natrium gegen den theoretischen Betrag von 15,13 pC.

Dafs hier nicht etwa mit Alkohol verbundenes Natriumäthylat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO} + 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ verlangt 14,37 pC. Na) vorliegt, geht nicht nur aus dem analytischen Resultate, sondern vorzugsweise auch daraus hervor, dafs sich *Alkyljodüre mit dieser Natriumverbindung zu Alkylacetessigester umsetzen.*

Als zu der aus 65 Grm. Acetessigester und 34 Grm. Natriumäthylat (äquivalente Menge) entstandenen und in der Wärme mit dem gleichen Volum Benzol versetzten Flüssigkeit 80 Grm. Aethyljodür gegeben wurden, fand unter bald eintretendem Sieden Abscheidung von Jodnatrium statt. Nachdem die Umsetzung durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet und der Kolbeninhalt wieder abgekühlt war, wurde Wasser zugegeben, die gewaschene ätherische Schicht durch Potasche getrocknet, filtrirt und rectificirt. Als das Benzol übergegangen war, stieg die Temperatur der Dämpfe schnell

auf 180°, dann langsamer auf 200°. Der reichliche Rückstand fing bei wenig höherer Temperatur an sich zu zersetzen.

Durch wiederholte Fractionirung wurde eine nicht bedeutende Menge Acetessigester wieder erhalten. Das Hauptproduct dagegen (fast 40 Grm.) bestand aus *Aethylacetessigester* von 195 bis 198° Siedepunkt.

0,2820 Grm. gaben 0,5135 CO₂ und 0,1875 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	60,76	60,36
H ₁₄	8,86	8,98
O ₃	30,38	—

Es wurde darauf der Versuch wiederholt, jedoch an Stelle des Aethyljodürs jetzt *Allyljodür* zur Einwirkung gebracht. Die Reaction zwischen letzterem und der Lösung von Natriumäthylat in Benzol-Acetessigestergemisch verlief ganz wie die vorige. Aus den gewaschenen und getrockneten Oelen wurden nach öfters wiederholtem Durchfractioniren reichliche Mengen des bei 205 bis 207° siedenden *Allylacetessigesters*, C₈H₉(C₃H₅)O₃, gewonnen, welcher von F. Zeidler näher untersucht worden ist.

I. 0,2295 Grm. lieferten 0,5277 CO₂ und 0,1730 H₂O.

Nach nochmaliger Rectification gab die gleich hochsiedende Flüssigkeit :

II. 0,2572 Grm. Substanz 0,5967 CO₂ und 0,1946 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₉	63,53	62,71	63,27
H ₁₄	8,23	8,38	8,41
O ₃	28,24	—	—

Nach den geschilderten Ergebnissen kann es als festgestellt angenommen werden, daß *Acetessigester* und *Natriumäthylat* sich wenigstens größtentheils gemäß der Gleichung :

in *Natracetessigester* und *Aethylalkohol* umsetzen, von denen ersterer durch die Halogenverbindungen der Alkoholradicale in Alkylacetessigester übergeführt wird.

Ich erwähnte oben, daß bei längerem Erhitzen des in Umsetzung begriffenen Gemenges von Natriumäthylat und Acetessigester der Geruch nach Essigester sehr deutlich hervortritt.

Fractionirt man die stark danach riechenden, nach Absonderung des zumeist aus Aethylalkohol bestehenden freiwillig übergegangenen, durch Erhitzen des Rückstands bis auf 180° erhaltenen Destillate für sich, so beginnt das Sieden schon unterhalb 70°; bei 72 bis 73° bleibt das Thermometer eine Zeit lang fast constant, steigt dann allmähig bis auf 80° und nun schnell bis gegen 180°, wo dem Geruche nach etwas unveränderter Acetessigester destillirt. Die niedrigst siedenden Antheile beginnen beim Wiederfractioniren bei immer niedrigerer Temperatur zu kochen, so daß man schliesslich einige Tropfen eines unterhalb 60° übergehenden Destillats erhält, welche deutlich nach Aceton riechen und beim Zusammenschütteln mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit sich unter sehr deutlicher Erwärmung mit diesem verbinden. Obwohl es mir bis jetzt nicht gelungen ist, Aceton in reinem Zustande aus diesen der Quantität nach sehr geringen Destillaten darzustellen, so glaube ich doch an der Bildung desselben bei Zersetzung des *Natracetessigesters* nicht zweifeln zu dürfen.

Der Hauptbestandtheil der destillirenden Zersetzungsproducte ist aber Essigsäureäthylester und geht zwischen 72 und 74° über. Obgleich der Geruch seine Gegenwart mit aller Bestimmtheit anzeigt, suchte ich mich noch durch Elementaranalyse davon zu überzeugen. Dieselbe ergab indessen keine vollkommen brauchbaren Zahlen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Essigäthers (54,54 pC.)

wurde nie genügend annähernd erreicht, der Wasserstoffgehalt (9,09 pC.) stets etwas zu stark überschritten. Es war augenscheinlich dem Essigäther noch etwas Aethylalkohol (52,28 pC. C und 13,04 pC. H) beigemengt, welcher durch bloßes Fractioniren nicht völlig entfernt werden konnte. Die völlige Reinigung durch öfteres Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung auszuführen war bei der nicht bedeutenden, mir zu Gebote stehenden Menge nicht rathlich, so daß ich mich mit dem Nachweise begnügte, daß das zwischen 72 und 74° übergehende, völlig neutral reagirende Destillat vom Geruche des Essigäthers beim Verseifen wirklich essigsäure Salze liefere. Es wurde daher am Rückflusskühler mit Kalilauge gekocht, wobei der Essigäthergeruch bald verschwand. Die Lösung wurde darauf mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, mit Kaliumcarbonat wieder übersättigt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Durch Verdunsten des letzteren wurde ein sehr zerfließliches Kaliumsalz in reichlicher Menge gewonnen, dessen Lösung durch salpetersaures Silber krystallinisch gefällt wurde. Der gesammelte Niederschlag lieferte beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser sofort die platten glänzenden Nadeln des Silberacetats.

0,3725 Grm. hinterließen beim Verbrennen 0,2402 oder 64,48 pC. metallisches Silber, während sich aus der Formel $C_2H_3AgO_2$ 64,67 pC. berechnet.

Die in dem Destillationsgefäße zurückbleibenden braunen Massen enthalten neutrale harzartige Verbindungen, welche, die wässerige Lösung trübend, durch Schütteln mit Aether extrahirt werden können und hauptsächlich ein Gemenge von Natriumverbindungen verschiedener organischer Stoffe vorstellen. Uebersättigt man die sehr alkalisch reagirende klare wässerige Lösung mit starken Mineralsäuren, am besten mit Schwefelsäure, so entweicht viel *Kohlensäure* unter lebhaftem

Aufschäumen und es scheidet sich eine halbflüssige Harzmasse aus, welche immer Dehydracetsäure enthält. Neben dieser findet sich noch eine andere krystallisirbare, in siedendem verdünntem Alkohol sehr schwer lösliche Substanz und, die Hauptmenge ausmachend, amorphes braunes Harz. Bei der Destillation der schwefelsauren wasserigen Lösung geht viel Essigsäure über. Dieselbe wurde mit Natronlauge nahezu neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich leicht lösliche Prismen von essigsaurem Natrium ab, welche im Krystallwasser schmolzen und bei stärkerem Erhitzen unter Wegsieden des Wassers eine feste Masse zurückliessen, die sich erst bei höherer Temperatur ohne Zersetzung wieder verflüssigte und dann ganz wie entwässertes Natriumacetat krystallinisch erstarrte. Auch hier wurde aus der Lösung das Silbersalz dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die glänzenden platten Nadeln ergaben in

0,2685 Grm. Substanz 0,1696 Grm. oder 64,36 pC. Metall.

Obgleich ich die beim Erhitzen des Acetessigesters mit Natriumäthylat stattfindende Zersetzung zusammen mit den in analoger Weise vorgenommenen Spaltungen auch alkyl- und dialkylsubstituirtter Acetessigester zum Gegenstande einer späteren Abhandlung machen werde, muss ich doch aus den Resultaten der namentlich auch in quantitativer Richtung ausgeführten Untersuchungen schon hier hervorheben, dass die Menge des gebildeten Essigäthers und der abscheidbaren Dehydracetsäure weit hinter jenen Werthen zurückbleiben, welche sich aus der früher *) gegebenen Gleichung berechnen, auch wenn man wirklich die derselben entsprechenden Mengenverhältnisse der Ingredienzien in Reaction mit einander bringt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 688.

Wenn vielleicht auch nicht quantitativ, so verläuft die Zersetzung des reinen Natracetessigesters beim Erhitzen für sich doch qualitativ genau so, wie diejenige des Products aus Acetessigester und Natriumäthylat. Unter den Destillaten findet sich neben etwas Aceton namentlich Essigäther, im Rückstande kohlensaures und essigsäures Salz neben den Natriumverbindungen krystallisirbarer und harziger hochmolecularer organischer Stoffe von schwach saurem Charakter. Die Processe sind dabei äußerst verwickelter Natur, so daß sich eine einfache Gleichung für sie nicht aufstellen läßt. Immerhin ist das Eine sicher, daß *beim Erhitzen von Acetessigester mit Natriumäthylat oder von reinem Natracetessigester für sich viel Essigsäureäthylester überdestillirt, während der Rückstand reichliche Mengen von essigsäurem Natrium enthält.*

Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethylacetessigester. — Bringt man vollkommen alkoholfreies Natriumäthylat mit reinem Aethylacetessigester im Verhältnisse der Moleculargewichte zusammen, so tritt unter Lösung des ersteren starke, bis zum freiwilligen Sieden ansteigende Wärmeentwicklung ein. Das erste, wie absoluter Alkohol (mit Andeutung der Anwesenheit geringer Mengen von Buttersäureäthylester) riechende, schmeckende und sich verhaltende Destillat wurde durch Ueberführung in Essigsäureäthylester und Jodäthyl als Aethylalkohol erkannt.

Aus einem Theile des Rückstands Naträthylacetessigester in reinem Zustande darzustellen, wollte mir nicht gelingen, da ich nicht zu viel Substanz opfern mochte. Der entscheidende Versuch betraf ja ohnedieß die Einwirkung von Aethyljodür auf das Umsetzungsproduct und zudem mußte noch die Zersetzung des letzteren bei höherer Temperatur studirt werden.

Einwirkung von Natriumäthylat und Aethyljodür auf Aethylacetessigester. — 40 Grm. reiner Aethylacetessigester,

mit dem gleichen Volum Benzol verdünnt, wurden in mit Rückflusskühler verbundenem Kolben mit 17 Grm. ganz reinem Natriumäthylat versetzt. Als sich letzteres unter Wärmeentwicklung gelöst hatte, wurden mit Hilfe eines eingefügten Hahntrichters 45 Grm. Jodäthyl zugegeben. Es trat alsbald Abscheidung von Jodnatrium ein, welche auf dem Wasserbade vollendet wurde. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser geschüttelt, das obenauf schwimmende dunkle Oel noch einige Male gewaschen, mit kohlensaurem Kalium getrocknet und rectificirt. Der zwischen 190 und 225° übergehende Antheil (es blieb ziemlich viel einer zähen, nicht flüchtigen Masse zurück) wurde wiederholter fractionirter Destillation unterworfen und dabei zur größten Menge in etwas noch unverändertem Aethylacetessigester (195 bis 198°) und *Diäthylacetessigester* (217 bis 219°) zerlegt. Die Menge des letzteren betrug nahezu 7 Grm.

0,3220 Grm. gaben 0,7644 CO₂ und 0,2820 H₂O, d. h. Werthe, welche sehr gut mit den für die Formel C₆H₈(C₂H₅)₂O₂ berechneten übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	64,52	64,74
H ₁₂	9,67	9,73
O ₂	25,81	—
	<hr/> 100,00.	

Der *Aethylacetessigester* verhält sich demnach gegen Natriumäthylat ganz wie Acetessigester, d. h. *er setzt sich mit Natriumäthylat wenigstens größtentheils in Naträthylacetessigester und Alkohol um*:

Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethylacetessigester in der Wärme. — Ich habe bereits oben erwähnt, daß

der beim Vermischen von trockenem Natriumäthylat und Aethylacetessigester freiwillig übergehende Alkohol einen schwachen Geruch nach Buttersäureester besitzt. Erhitzt man das Gefäß auf dem Wasserbade, so tritt dieser Geruch im Destillate bald sehr stark auf und nimmt an Intensität noch zu, wenn die Zersetzung im Oelbade bei 180 bis 200° vollendet wird.

Das condensirte Destillat beginnt bei 70° zu sieden. Bis 80° geht eine reichliche Menge, weitaus der größte Theil aber zwischen 115 und 125° über.

Aus dem ersten Antheile gelingt es, eine nicht unbedeutende Menge (bei Anwendung von 37 Grm. Aethylacetessigester gegen 5 Grm.) Essigsäureäthylester, welcher vollkommen zwischen 72 und 74° übergeht, abzuscheiden. Da das Destillat Alkohol enthält und dieser nicht wohl vollkommen herauszubringen war, so wurde die ganz nach Essigäther riechende Flüssigkeit nicht direct analysirt, sondern mit Kalilauge verseift, das freie Alkali mit Schwefelsäure neutralisirt, dem nach dem Eindampfen bleibenden Trockenrückstande durch Alkohol essigsäures Kalium entzogen und die wässrige Lösung desselben mit Silbernitrat ausgefällt. Der gesammelte Niederschlag wurde zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt und bestand dann aus den glänzenden biegsamen flachen Nadeln des *essigsäuren Silbers*.

0,3595 Grm. hinterließen als Asche 0,2266 metallisches Silber oder 84,28 pC. gegen 64,67 pC. theoretischen Betrag.

Aus den zwischen 115 und 125° übergegangenen Antheilen wurden bei wiederholter Fractionirung 9 Grm. eines zwischen 119 und 121° übergehenden, mit Wasser nicht mischbaren Oeles gewonnen, welches durchaus wie *Buttersäureäthylester* roch und sich auch durch die Analyse als solcher auswies.

I. 0,1534 Grm. lieferten 0,8477 CO_2 und 0,1406 H_2O .

II. 0,2108 „ „ 0,4781 „ „ 0,1987 „

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_6	62,07	61,82	62,60
H_{12}	10,36	10,16	10,50
O_2	27,68	—	—

Zur sicheren Identificirung der in dem Ester enthaltenen Buttersäure wurde darauf die Hauptmenge des Esters mit alkoholischer Kalilösung verseift, der Alkaliüberschufs durch Schwefelsäurezusatz neutralisirt, das Ganze zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, zersetzt. Durch Aether wurde die theilweise ölförmig abgeschiedene Säure ausgezogen und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels mit dünner Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction versetzt. Der Kalküberschufs wurde durch reines Kohlensäuregas abgeschieden, die Flüssigkeit eine Zeitlang gekocht und nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtrirt. Das Filtrat schied beim Verdampfen auf dem Wasserbade bald eine Krystallhaut ab. Durch Umrühren wurde die Verdunstung befördert und so weit getrieben, bis auch nach dem Erkalten ein Theil des Salzes ungelöst blieb. Die filtrirte Mutterlauge *schied nun beim Erwärmen auf 70° fast die ganze Menge des gelösten Salzes krystallinisch ab*. Schnell auf einem Saugfilter gesammelt, wurde es im Vacuum getrocknet und auf seinen Metallgehalt geprüft.

0,5314 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,3118 CaSO_4 = 17,26 pC. Calcium. Die Formel des bei 70° aus seinen Lösungen fast vollständig sich abscheidenden normal-butter-sauren Calciums $\text{C}_4\text{H}_7\text{CaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 17,24 pC. Metall.

Die in dem Zersetzungsgefäße zurückbleibenden braunen Massen enthalten, wie bei der Zersetzung des Acetessigesters, neben neutralen braunen Harzen viel kohlensaures Natrium,

Salze harziger Säuren und namentlich buttersaures und essigsaures Natrium. Nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wurden die beiden letzteren organischen Säuren zusammen mit Wasser aus der filtrirten Lösung abdestillirt und in Form ihrer Calciumsalze getrennt. Die ziemlich concentrirte Lösung des Gemenges derselben scheidet beim Erhitzen auf 70° einen Theil des buttersauren Calciums in krystallinischem Zustande ab. Durch wiederholte Lösung und Abscheidung bei 70° wurde es noch einmal umkrystallisirt, dann im Vacuum getrocknet und zu einer Calciumbestimmung benutzt.

0,3245 Grm. lieferten 0,1885 CaSO_4 oder 17,09 pC. Calcium, während die Formel des normal-buttersauren Calciums $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ 17,24 pC. Metall verlangt.

Zersetzung des Diäthylacetessigesters beim Erhitzen mit Natriumäthylat. — Weiter oben wurde bereits erwähnt, daß reiner Diäthylacetessigester von Natrium gar nicht verändert wird. In Folge dessen ist auch das Verhalten des Natriumäthylates zu ihm ein wesentlich anderes als zu Acetessigester und Aethylacetessigester. Beim Zusammentreffen beider wird kein Alkohol frei und tritt die intensive Wärmeentwicklung nicht ein. Eine geringe Temperaturerhöhung jedoch macht sich allmählig bemerkbar, indem gleichzeitig der Geruch nach flüchtigen Estern auftritt. Erhitzt man das Gemisch gleicher Molecule Diäthylacetessigester und trockenen Natriumäthylates im Oelbade, so fängt die Masse unter *allmähligem* Verschwinden des letzteren an zu sieden, wenn die Temperatur des Bades auf etwa 140° gestiegen ist. Erst bei 160 bis 180° dagegen wird die Reaction und das Sieden lebhafter. Eine Gasentwicklung findet dabei *nicht* statt, in der Vorlage aber sammelt sich ein farbloses, leicht bewegliches Destillat, während die im Kölbchen zurückbleibende Masse immer zähflüssiger wird. Die Dampfblasenentwicklung geht während der ganzen Zeit sichtbar von den Partikelchen des Natriumäthylates aus. Bisher habe ich die Erhitzung nur bis 190° getrieben

und abgebrochen sobald nur noch selten ein Tropfen in die Vorlage fiel.

Das Destillat wurde nun der fractionirten Destillation unterworfen. Unterhalb 70° wurde nichts aufgefangen, bei 152° war Alles übergegangen. Das Thermometer steigt im Dampfe anfangs langsam bis 75°, dann sehr schnell bis 145°, schliesslich wieder langsam bis 152°, wobei nur ein geringer flüssiger Rückstand bleibt. Die einzigen isolirbaren Gemengbestandtheile sind Essigsäure- und Diäthyllessigsäureäthylester; von anderen Stoffen können höchstens Spuren vorhanden sein, wie der Umstand darthut, dafs niemals zwischen 78 und 80° verlangsames Steigen der Quecksilbersäule im Thermometer stattfand und wie aus der folgenden Uebersicht über die Gewichtsergebnisse der Einzelfractionen hervorgeht.

Auf 20 Grm. Diäthylacetessigester und 4,2 Grm. Natriumäthylat wurden 13,4 Grm. Destillat gewonnen. Es ergaben die einzelnen Rectificationen :

1.	2.	3.
unter 100° 8,0 Grm.	70 bis 74° 2,0 Grm.	70 bis 74° 2,4 Grm.
100 b. 145° 1,8 „	74 „ 145° 1,6 „	74 „ 145° 0,9 „
145 „ 152° 8,4 „	145 „ 152° 9,2 „	145 „ 152° 9,4 „

Bei der vierten Rectification gingen 2 Tropfen über, bis das Thermometer 72° zeigte. Es wurden folgende Portionen gesammelt :

72 bis 74° = 2,0 Grm.
74 „ 149° = 2,8 „
149 „ 152° = 7,7 „

Die Fraction von 72 bis 74° ist *Essigsäureäthylester*. Sie besitzt nicht nur den Geruch des letzteren in unverkennbarster Deutlichkeit, sondern löst sich auch im 10fachen Volumen Wasser vollkommen klar auf. Ich habe es nicht für nöthig gehalten eine weitere Identificirung vorzunehmen, werde dieselbe indessen doch bei Gelegenheit der Wiederholung des Versuches nicht verabsäumen.

Der weitaus größte Antheil der Destillate geht zwischen 149 und 152° über und ist der Aethylester der Diäthyllessigsäure, für welchen Frankland und Duppa den Siedepunkt zu 151° angeben. Er zeigte den eigenthümlichen pfeffermünzartigen Geruch und Geschmack und löste sich nicht im Wasser, sondern sammelte sich nach dem Durcheinanderschütteln bald wieder als leichte Oelschicht. Eine Elementaranalyse gab durchaus befriedigende Zahlen :

0,8814 Grm. lieferten 0,8067 CO₂ und 0,5325 H₂O.

C ₈	66,67	66,39
H ₁₆	11,11	11,14
O ₂	22,22	—
	<hr/> 100,00.	

Die bei der Zersetzung des Diäthylacetessigesters mit Natriumäthylat in der Retorte zurückbleibende braune Masse löst sich in Wasser unter Trübung auf. Beim Schütteln mit Aether färbt sich letztere braunroth und die wässerige Flüssigkeit scheidet sich klar ab. Auf Schwefelsäurezusatz entwickelt sie etwas Kohlensäure und trübt sich wieder, indem sich an der Oberfläche ein bräunliches Oel sammelt, welches beim Destilliren mit den Wasserdämpfen farblos übergeht. Diese ölige Schicht wurde mit Aether verdünnt, abgehoben und nach dem Verdunsten des Aethers für sich destillirt. Bis 120° riecht das Destillat stark nach Essigsäure. Dann steigt das Thermometer schnell bis über 190°. Bei 200° ist fast Alles übergegangen. Ohne Zweifel ist diese hochsiedende ölförmige Säure Diäthyllessigsäure. Ihre Menge war sehr gering, so daß sie bis jetzt nicht identificirt werden konnte. Bedeutend reichlicher war die Ausbeute an Essigsäure. Der bis 120° übergegangene Antheil des mit Aether ausgeschüttelten Oeles wurde zur wässerigen Schicht gegeben, in welcher er sich bis auf einige Oelangen löste. Nachdem durch ein mit Wasser getränktes Filter geklärt war, wurde die nach

Essigsäure riechende und schmeckende Lösung mit Natron genau neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdunstet. Beim Erkalten erstarrte Alles in strahligen Prismen, welche über freiem Feuer viel Wasser unter Aufschäumen abgaben. Es blieb eine poröse Masse zurück, die bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung schmolz und wie entwässertes Natriumacetat erstarrte. Ihre Menge betrug etwas über 3 Grm. In Wasser löste sie sich leicht und gab dann mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher aus heifs gesättigter wässriger Lösung in den charakteristischen platten Nadeln des Silberacetates anschoss.

0,2728 Grm. gaben 0,1759 Silber oder 64,48 pC., anstatt 64,67.

Diäthylacetessigester wird demnach von Natriumäthylat unter Bildung von viel Diäthylessigsäureester, weniger Aethylacetat, essigsaurem Natrium, etwas diäthylessigsaurem und kohlensaurem Natrium und neutralen und sauren Harzen zersetzt.

Die Vorgänge bei den Synthesen Frankland und Duppa's und anderer nach der gleichen Methode arbeitender Chemiker erscheinen nach vorstehenden Mittheilungen vollkommen durchsichtig.

1) Das rohe Product der Umsetzung zwischen Essigäther und Natrium, ein Gemenge von Natriumäthylat und Natracetessigester, setzt sich zunächst mit Aethyljodür in Jodnatrium, Aethyläther und *Aethylacetessigester* um.

2) Sowie eine gewisse Menge des letzteren entstanden ist, wird noch unverändertes Natriumäthylat auf ihn einwirken, indem nach der Gleichung :

Naträthylacetessigester entsteht.

3) Ein Theil des Natriäthylacetessigesters wandelt sich mit noch vorhandenem Aethyljodür in *Diäthylacetessigester* um; ein anderer Theil dagegen zerfällt bei der herrschenden Temperatur unter Bildung von Essigäther, *Buttersäureäthylester*, essigsaurom und buttersaurom Natrium. Auf beide Salze aber wird wiederum Aethyljodür reagiren und sie schliesslich auch in die Ester beider einfacheren Säuren überführen.

4) Der *Diäthylacetessigester* wird von Natriumäthylat, wenn letzteres auch sein Metall nicht mehr an ersteren abgibt, selbst wieder angegriffen und unter Bildung von Essigester, *Diäthylelessigsäureäthylester* und den Salzen beider Säuren zersetzt, welche letzteren mit Aethyljodür abermals die Ester liefern.

Alle diese Vorgänge müssen in der Reactionsmasse nebeneinander verlaufen, alle sind partielle, so dass schliesslich nach Abscheidung des Jods und Natriums in Form von Jodnatrium sämtliche Producte gleichzeitig vorhanden sind, also Aethyl- und *Diäthylacetessigester*, Essigsäure-, Aethylelessigsäure- (*Buttersäure*-) und *Diäthylelessigsäureäthylester* sich durch fractionirte Destillation isoliren lassen. Von der Rückbildung gewisser Mengen von Aethylacetat konnten Frankland und Duppa natürlich nichts bemerken, da ihre Ingredienzien von diesem noch grosse Mengen enthielten. Auch die Entstehung von Aethylalkohol in Folge der Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethylacetessigester musste ihnen entgehen, da sie nur die durch Wasser ölförmig abgeschiedenen Producte untersuchten.

Ich habe für die Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte keine Gleichungen gegeben, sondern mich vorläufig mit dem Nachweise begnügt, dass die von Frankland und Duppa isolirten Producte unter den möglichst einfachen Voraussetzungen wirklich gebildet werden.

Die Vorgänge selbst sind jedenfalls sehr verwickelter Natur, so daß sie überhaupt nicht je in einer Gleichung zusammengefaßt werden können. Unbedingt spielen dabei auch die harzartigen Körper, welche ihrer unerquicklichen Eigenschaften wegen dazu verführen könnten, sie als „Schmier“ außer Betracht zu lassen, eine wesentliche Rolle. Ich mußte mich ferner davon überzeugen, daß bei der Zersetzung des *reinen* Aethylacetessigesters mit Natriumäthylat *keine* Dehydracetsäure gebildet wird. Frühere entgegengesetzte Beobachtungen kann ich nur dadurch erklären, daß ich anfangs einen Aethylacetessigester benutzte, der bei 193 bis 195° siedend, noch etwas unveränderten Acetessigester enthielt, welcher beim Erhitzen mit Natriumäthylat, wie auch in kleiner Menge bei jedesmaligem Destilliren, *immer* Dehydracetsäure liefert. Die von mir seinerzeit als scheinbar „vorläufig bester Ausdruck“ gegebene *) Gleichung :

entspricht den Verhältnissen sicherlich nicht; schon deshalb nicht, weil ein Gemenge von 4 Moleculen Acetessigester und 1 Molecul Natracetessigester bei der Zersetzung viel weniger Dehydracetsäure giebt, als reiner Natracetessigester für sich beim Erhitzen liefert.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 7, 688.

Die betreffenden Vorgänge befinden sich seit einiger Zeit im Stadium genauerer, auch die relativen Mengen der Producte berücksichtigender Untersuchung. Ich glaube hoffen zu dürfen, von denselben weitere Aufklärungen der bisher dunklen aber interessanten Parteen zu erlangen und die Processe noch mehr, als dieß bisher der Fall war, in Gewalt zu bekommen. Immerhin haben meine Versuche zu praktisch werthvollen Abänderungen in der Methode der Acetessigestersynthesen geführt, welche sich in ausgedehntem Mafse bereits bewährt haben.

3) *Ausführung von Acetessigestersynthesen und Anwendbarkeit des Verfahrens zur Darstellung anderweiter Verbindungen.*

Das bei Acetessigestersynthesen einzuschlagende Verfahren erhält in Folge der vorstehend gemachten Mittheilungen eine neue, rationellere Gestalt, welche ihm sicherere Leitung in beliebigen Richtungen und weit ausgedehntere Anwendbarkeit zur Darstellung der mannigfachsten organischen Verbindungen sichern. Es kommt dabei nur darauf an, mit reinen Verbindungen, nicht wie Frankland und Duppa mit dem rohen Producte der Einwirkung des Natriums auf Essigäther, zu arbeiten, d. h. die alle Vorgänge complicirende Gegenwart des Natriumäthylates auszuschließen. Dabei ist es indessen nicht nöthig, den Natracetessigester (wie es Geuther that) mit Verlust und Mühe vom gleichzeitig gebildeten Natriumäthylat zu trennen, wenn man zunächst reinen Acetessigester und aus diesem erst Natracetessigester darstellt.

Ausgangsmaterial für sämtliche Acetessigestersynthesen ist daher der reine Acetessigester selbst.

Darstellung des Acetessigesters. Nach Geuther erfolgt dieselbe am besten, wenn man Natrium in Essigäther löst, die Producte durch die dem Natrium äquivalente Menge von Eis-

essigsäure oder durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases zersetzt und bei fractionirter Destillation der flüssigen Producte den bei 180 bis 182° übergehenden Antheil auffängt.

Nach den von mir gemachten Beobachtungen zerfällt der Natracetessigester beim Erwärmen unter Bildung von kohlen-saurem Natrium, Aceton, Essigsäureäthylester, essigsaurem Natrium, den Natriumderivaten der Dehydracetsäure und einer anderen hoch molecularen krystallinischen Säure, sowie brauner harzartiger Producte. Verläuft diese Zersetzung auch erst wesentlich oberhalb 100° schnell, so geht sie doch bei niedrigeren Temperaturen bereits vor sich. Man hat deshalb die Auflösung des Natriums in Essigäther so zu leiten, *dafs sie möglichst kurze Zeit in Anspruch nimmt und möglichst geringe Temperaturerhöhung beansprucht.*

Zur Zersetzung des dabei gebildeten Natracetessigesters sind Eisessigsäure oder trockenes Salzsäuregas nicht erforderlich. Wasserhaltige Säuren schaden zumeist dadurch, dafs der in Wasser nicht ganz unlösliche Acetessigester von der sich abscheidenden wässerigen Schicht theilweise aufgenommen wird und so die Ausbeute bei der Rectification des Estergemisches verringert. Versetzt man die zur Zersetzung erforderlichen Säuremengen mit nur so viel Wasser, dafs ihr Natriumsalz eben davon gelöst wird, so ist der Betrag dieses Verlustes ein minimaler, da Acetessigester aus wässriger Lösung durch Sättigen derselben mit neutralen Alkalisalzen gröfstentheils abgeschieden wird. Die Anwendung wässriger Essigsäure ist derjenigen der Salzsäure oder verdünnten Schwefelsäure vorzuziehen, weil essigsaures Natrium der geringsten Wassermengen zur Lösung bedarf. Ueberdies scheinen die Mineralsäuren mancherlei Veränderungen des Esters der ketonartigen Acetessigsäure zu veranlassen, während Essigsäure in dieser Richtung kaum einen Einflufs ausübt.

Die Darstellung ist im Würzburger Universitätslaboratorium mehrere hundertmale ausgeführt worden. Ich habe mich jedoch nicht mit gelegentlich gesammeltem Beobachtungsmateriale begnügt, sondern von Herrn Dr. Max Conrad eine grössere Reihe von Versuchen lediglich zu dem Zwecke veranstalten lassen, um die Bedingungen der reichlichsten Ausbeute kennen zu lernen.

Da nur die Endergebnisse praktischen Werth haben, so sehe ich hier von einer Angabe der Einzelresultate ab. Soweit letztere von theoretischem Interesse sind, werden sie bei demnächstiger Veröffentlichung der von mir mit Dr. Conrad gemeinschaftlich unternommenen Untersuchung über die inneren Vorgänge bei der Bildung des Natracetessigesters aus Essigäther und Natrium ihre Stelle finden.

In Uebereinstimmung mit den oben entwickelten Verhältnissen stellte sich heraus, daß die erhaltliche Menge von Acetessigester um so höher ausfällt, je geringer die auf einmal in Reaction gebrachten Quantitäten der Ingredienzien sind und je vollständiger das Natrium sich im Essigäther freiwillig ohne von aussen zugeführte Wärme, löst. Das letztere wird durch feinere Vertheilung des Metalles befördert. Der Gedanke aber, durch Natriumpulver, wie man es leicht durch Schmelzen des Metalles unter Toluol und heftiges Schütteln bis zur Abkühlung unter den Schmelzpunkt erhalten kann, besonders günstige Resultate zu erzielen, bewährte sich keineswegs. Bei so weit getriebener Vergrößerung der Oberfläche findet die Reaction mit enormer Heftigkeit statt. Wenn dann auch die Mitteltemperatur der Flüssigkeit nicht über den Siedepunkt des Essigäthers, der nie ganz umgewandelt wird, ansteigt, so führt das äusserst heftige Kochen zu Verlusten an Essigätherdampf, welche durch Anwendung der besten Kühlvorrichtungen kaum verhindert werden können. Hauptsächlich aber werden die Localtemperaturen in nächster Um-

gebung der Natriumkügelchen in Folge der Schnelligkeit der Wärmeentwicklung so hohe, daß ein großer Theil des Natracetessigesters sich zersetzt, ehe er durch die Verdampfung benachbarter Essigätherpartieen auf den Siedepunkt der letzteren abgekühlt wird.

Am günstigsten gestaltet sich, was den Grad der Vertheilung des Metalles anbelangt, die Ausbeute, wenn man das Natrium in Würfelchen von etwa dem Kubikinhalte einer Erbse zerschneidet. Die Auflösung findet dann schnell, aber doch nicht mit zu großer Energie statt.

In Betreff des Verhältnisses zwischen angewandtem Metall und Essigäther stellte sich das von Geuther eingehaltene Verhältniß als ein weit zweckmäßigeres, als das von Frankland und Duppa angegebene heraus. Bei den Preisverhältnissen des Essigäthers zum Natrium und der Wiedergewinnbarkeit eines großen Theiles des ersteren kommt es hauptsächlich auf möglichste Ausbeutung des Metalles an.

Mit Hilfe des eigenthümlichen Verfahrens von Frankland und Duppa*) soll nahezu 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Essigäther in Reaction treten, d. h. 1 Theil des Metalles wenig mehr als 3,1 Theile des Esters erfordern. Es ist dies indessen jedenfalls nur erreichbar durch sehr langes Erhitzen. Es wird ausdrücklich angegeben, daß man dabei die Temperatur des Oelbades „nicht über 130° steigen lassen“ soll. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, daß selbst bei diesem Wärmegrade es kaum möglich ist, das angegebene Verhältniß annähernd zu erreichen und daß man jedenfalls sehr lange Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzen muß. Dabei aber zersetzt sich der gebildete Natracetessigester in großer Menge; es bildet sich viel kohlen-saures und essig-saures Natrium, das Product ist tief braun gefärbt, die Menge

*) Diese Annalen 180, 207 und 208.

des erhältlichen reinen Natracetessigesters sogar im Verhältniss zu dem gemachten Aufwande an Essigäther, noch viel mehr aber zur Quantität des eingeführten Metalles, eine entschieden *geringe*.

Geuther dagegen löst 1 Theil Natrium in etwa dem achtfachen *) Gewichte Essigäthers auf und braucht dabei nicht über Wasserbadhitze hinauszugehen.

Die Versuche von Dr. Conrad haben nun mit Rücksicht auf sämtliche Anforderungen das folgende Verfahren als das möglichst gute ergeben :

Zu 1 Kgrm. reinem Essigester, welcher sich in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, werden 100 Grm. Natrium, in Würfelchen von ungefähr dem Kubikinhalte einer Erbse zerschnitten, auf einmal hinzugegeben. Die Flüssigkeit geräth bald in's Sieden. Wenn die Wärmeentwicklung nachläßt, erhitzt man auf dem Dampfbade bis zur vollständigen Lösung des Metalles, welche im Ganzen 2 bis 2½ Stunden in Anspruch nimmt. In die noch warme flüssige Masse gießt man unter Umschütteln 550 Grm. fünfzigprocentige Essigsäure, läßt erkalten und fügt etwa ½ Liter Wasser hinzu. Nachdem die durch Schütteln gut durcheinander gearbeiteten Flüssigkeitsschichten sich wieder getrennt haben, hebt man die obere ab, wäscht sie noch einmal mit wenig Wasser und destillirt aus einem kupfernen Apparate bei Wasserbadhitze den grössten Theil des unveränderten Essigesters ab. Der Rückstand wird darauf aus einer Glasrectorte der fractionirten Destillation unterworfen. Das unterhalb 100° Uebergehende besteht vorwiegend aus Essigester und Aethylalkohol und wird mit dem ersten Destillate vereinigt. Man fängt dann von 100 bis 130°, 130 bis 165°, 165 bis 175°, 175 bis 185°, 185 bis 200° auf. Was jetzt noch

*) Jena'sche Zeitschrift 2 (1866), 387 und ff.

nicht übergeht, besteht aus braunen Schmierem, die sich mit Vortheil auf Dehydracetsäure verarbeiten lassen.

Nach dreimaligem Durchfractioniren mit Einhaltung der oben angegebenen Temperaturgrenzen sind die Destillate von 100 bis 175° und 185 bis 200° auf sehr geringe Mengen reducirt. Die jetzt in der Retörte bleibenden gelben Rückstände erstarren beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei von Dehydracetsäure.

Für die meisten späteren Verwendungen ist die Fraction 175 bis 185° genügend reiner Acetessigester. Durch Wiederholung der Destillation kann man daraus eine nur um Weniges geringere Quantität weit reineren Productes (178 bis 182° Siedepunkt) gewinnen. Zu häufiges Fractioniren nützt nichts, da sich jedesmal etwas Acetessigester unter Bildung niedriger siedender Producte und gewisser, bald constant werdender Mengen Dehydracetsäure zersetzt.

Die Ausbeute an Acetessigester erreicht im Maximum den Betrag von 175 Grm., bleibt aber bei langer Dauer der Auflösung des Metalles, oder wenn man, was auf dasselbe hinauskommt, mit größeren Massen auf einmal operirt, oft wesentlich hinter dieser Gröfse zurück.

Die unterhalb 100° übergegangenen Fractionen lassen sich durch Schütteln mit Kochsalzlösung von Alkohol befreien. Durch Chlorcalcium getrocknet liefert die ätherische Schicht bei der Rectification wieder 350 bis 400 Grm. reinen Essigester.

Ein recht guter Arbeiter kann in 4 Tagen (Arbeitszeit 10 Stunden) 10 Portionen bewältigen, wobei die Lösung des Natriums, Abscheidung des rohen Productes und Abdestilliren aus dem Wasserbade 2 Tage, das Reinfractioniren dieselbe Zeit in Anspruch nimmt. Natürlich müssen dabei die Operationen der ersten Zeithälfte gut ineinandergreifen. In 4 Tagen lassen sich demnach 1 Kgrm. Natrium und 10 Kgrm.

Essigester in 1750 Grm. Acetessigester, unter Rückgewinnung von $3\frac{1}{2}$ bis 4 Kgrm. Essigester, überführen.

Die Kosten an Materialien betragen für diese Menge etwa 45 Mark. Rechnet man Gas und Arbeitslohn *) hinzu, so werden sie sich auf höchstens 70 Mark stellen, d. h. auf etwa 40 Mark pro Kilo Acetessigester, energische und gute Arbeit vorausgesetzt.

Im letzten Preiscourant von C. A. F. Kahlbaum in Berlin wird Acetessigester zu 6 Mark für 100 Grm. offerirt. Der Preis ist noch etwas hoch, namentlich da das Präparat bei Weitem nicht so rein ist, wie es durch dreimaliges Fractioniren erhalten werden kann.

Darstellung einfach organisch-substituierter Acetessigester.
— Nach den von mir geführten Nachweisen läßt sich in einem Molecul Acetessigester fast ein Atom Natrium lösen und dadurch fast reiner Natracetessigester gewinnen, wenn man von vornherein ein indifferentes Verdünnungsmittel, absoluten Aether oder besser krystallisirbares Benzol, in gleicher Raummenge hinzugiebt. Es ist selbstverständlich auch hier geboten, die Erwärmung möglichst abzukürzen und deshalb auch nicht zu große Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, sondern bei größerem Bedarf die Operationen in mehreren Portionen zu wiederholen. Man wird, meinen vielfachen Erfahrungen nach, gut thun, nicht mehr als 65 Grm. Acetessigester für eine Umwandlung anzuwenden. Die Auflösung des Natriums muß in mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen vorgenommen werden. Man fügt am besten entweder nicht ganz die theoretische Menge Natrium (anstatt 11,5 Grm. nur etwa 10 bis

*) Ein intelligenter, mit chemischen Manipulationen vertrauter Arbeiter wird sich leicht dressiren lassen.

10,5), oder aber wesentlich mehr (15 Grm.) hinzu, das Metall in dünne Scheiben geschnitten. Im letzteren Fall bleibt zwar etwas Natrium unverändert und muß vor Zusatz der für die weitere Reaction erforderlichen Verbindung mit (an senkrechtem Stiele angebrachten) Glaslöffelchen herausgefischt werden; man hat aber den Vortheil, so gut wie keinen unveränderten Acetessigester beigemengt zu behalten.

Anfangs findet die Einwirkung des Natriums außerordentlich lebhaft statt, unter starkem Aufschäumen der sich etwas trübenden Flüssigkeit durch Wasserstoffgasentwicklung. Sobald indessen die Temperatur bis zum Sieden des Benzols gestiegen ist, lösen sich die ausgeschiedenen Partien des Natracetessigesters wieder auf und es geht dann die Einwirkung zwar noch lange sehr lebhaft, aber doch ohne Schaumbildung vor sich. Es ist daher zweckmäßig, zunächst nur etwa $\frac{1}{3}$ der Metallmenge einzutragen, den Schaum durch Schütteln zu zerstören und erst mit Eintritt der ruhigeren Umsetzung den Rest hinzuzufügen. Sobald die Reaction nachläßt muß auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die ganze Operation darf auch hier, wenn man gröfsere Verluste durch Zersetzung von Natracetessigester vermeiden will, nicht über 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden dauern. Bei längerem Erhitzen macht sich jene Zersetzung durch Braunfärbung bemerklich. Am besten ist es, die Reaction zu beenden, sobald die Flüssigkeit goldgelb gefärbt erscheint.

Mit Hülfe eines in den Kolbenhals neben dem zum Kühler führenden Rohre eingesetzten Hahntrichters giebt man nun, ohne vorher abzukühlen, die organische Halogenverbindung in kleineren oder gröfseren Portionen, je nach der heftigeren oder mattern Umsetzung, welche man nach dem Grade des eintretenden Siedens beurtheilen kann, hinzu. Ist die ganze, auf die gelöste Menge Natrium berechnete

Quantität *) beigemischt, so erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis man der Vollendung der Reaction sicher ist. Die dazu erforderliche Zeit ist sehr verschieden. Die Jodüre organischer Radicale wirken energischer als Bromüre und Chlorüre, unter ihnen verhältnißmäfsig am langsamsten Methyljodür und Isopropyljodür, sehr leicht Jodallyl. An Stelle des letzteren kann auch Allylbromür angewendet werden. Energisch wirken Chloressigsäureäthylester und von kohlenstoffreicheren Analogen die Bromverbindungen, mit sehr grofser Heftigkeit endlich Chlorkohlensäureester und namentlich die Chlorüre der Säureradicalen. Je lahmmer die Umsetzung vor sich geht, desto länger mufs erhitzt werden; damit steigen aber auch die Verluste durch Zerfall des Natracetessigesters.

Nach vollendeter Einwirkung und Abscheidung des Natriumhaloïdes läfst man erkalten und fügt dann unter Umschütteln so viel Wasser hinzu, dafs das Salz vollkommen gelöst wird. Die in der Ruhe emporgestiegene ätherische Schicht wird noch einmal mit etwas Wasser gewaschen. Am besten verdünnt man sie von vornherein mit etwas reinem Aether oder Benzol und trocknet schliesslich, wenn die Natur des Productes dies erlaubt, durch Eintragen gepulverten entwässerten Kaliumcarbonates, bis letzteres sich nicht mehr zusammenballt. Man filtrirt dann ab, treibt auf dem Wasserbade Aether und Benzol gröfstentheils aus und unterwirft den Rückstand der Destillation. Ist der substituirte Acetessigester nicht flüchtig, so bringt man die Masse in das Vacuum bis zum Eintritte constanten Gewichtes.

Es lassen sich auf diese Weise die verschiedenartigsten organischen Reste für je ein Wasserstoffatom in den Acetessigester einschieben. Aufser den Alkoholradicalen ($C_nH_{2n} + 1$,

*) Von leichtflüchtigen Verbindungen, z. B. den Halogenverbindungen der kohlenstoffärmeren Alkoholradicalen, wendet man zweckmäfsig einen Ueberschuß an.

Allyl, Benzyl) ist dies unter meinen Augen mit den Resten der halogensubstituirten Fettsäureester, Chlorkohlensäureester, Chloressigester, α -Brompropionsäure-, β -Jodpropionsäure-, α -Brombuttersäure- und Bromisobuttersäureester), mit Aethylenmonohydrat (aus $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) und einigen Säureradicalen (Acetyl und Benzoyl), so wie mit dem Reste $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ des Monochloracetons, ferner mit dem Methen (aus Methendijodür) bereits geschehen. Gemeinsamer Ausdruck für alle diese Reactionen ist, wenn X für irgend einen organischen Rest, J für die Halogene gesetzt wird, die allgemeine Gleichung :

Der Hauptvorzug der abgeänderten Methode gegenüber den früheren Verfahrungsweisen liegt einmal in der gröfseren Ausbeute, trotz Aufwendung beträchtlich geringerer Mengen organischer Halogenverbindungen, andererseits in der viel leichteren Reindarstellbarkeit des zu erzielenden Productes.

Darstellung zweifach-organisch-substituirtter Acetessigester. — Die Vermuthung, dafs sich alle einfach-organisch-substituirten Acetessigester gegen Natrium wie Aethylacetessigester verhalten, d. h. noch ein Wasserstoffatom gegen das Metall austauschen, hat sich durch die angestellten zahlreichen Versuche vollkommen bestätigt. Da sich auch dieses zweite Natriumatom bei Einwirkung organischer Halogenverbindungen wieder durch die Radicale der letzteren ersetzen läfst, so gewinnt die neue Methode der Acetessigestersynthesen in dieser Richtung ihre Hauptbedeutung und die ausgedehnteste Anwendbarkeit. Man kann nämlich nicht nur den gleichen organischen Rest wie das erstemal, sondern auch

jeden beliebigen anderen, dessen Halogenverbindungen auf Natracetessigester reagiren, einschieben.

Soll dasselbe Radical zum zweitenmale incorporirt werden, so ist die Reindarstellung des Productes der ersten Substitution nicht durchaus erforderlich. Man kann alsdann die nach Wasserzusatz abgehobene, durch wasserfreies Kaliumcarbonat getrocknete und filtrirte Benzollösung direct wieder mit Natrium bis zur Sättigung behandeln und sofort wieder das organische Haloid in einer dem gelösten Natrium entsprechenden Menge zugeben. Um indessen die relative Anhäufung von Nebenproducten möglichst zu vermeiden, thut man besser, das erste Product zunächst möglichst rein abzuscheiden, es mit dem gleichem Volum Benzol zu versetzen und nun erst Natrium einzutragen. Dafs zur Darstellung von Acetessigesterderivaten mit zwei verschiedenen eingeführten Resten die Reindarstellung des ersten Körpers nicht zu umgehen ist, liegt auf der Hand.

Im Allgemeinen sind die Manipulationen dieselben, wie sie im vorigen Abschnitte geschildert wurden und auch die gleichen Vorsichtsmafsregeln müssen eingehalten werden, wenn man sich wesentlichen Verlusten nicht aussetzen will. Man darf auch hier also die Natriumverbindung nicht zu stark und nicht zu lange Zeit, sei es bei ihrer Bildung oder Wiedersetzung, erwärmen. Die Abscheidung der ätherischen Schicht durch Wasser und ihre Weiterbehandlung bleiben wesentlich dieselben, wie früher. Uebrigens sind sich diese Vorgänge nicht alle genau gleich, für jeden neuen Körper müssen wieder gewisse Erfahrungen gemacht werden.

Die bisher erzielten Erfolge in der Darstellung doppelt-substituirtter Acetessigester belaufen sich bereits auf eine nicht geringe Zahl. Auch hier wieder lassen sich die Vorgänge durch die allgemeinen Gleichungen

und

ausdrücken, wo Y eben sowohl das gleiche, als auch ein anderes Radical wie das erst eingeschobene bedeuten soll.

Umwandlungen der organisch-substituirtten Acetessigester. — Die Hauptbedeutung der substituirtten Acetessigester für die organische Synthese liegt in ihrer grossen Reactionsfähigkeit nach verschiedenen Richtungen hin. Die am Acetessigester selbst studirten Veränderungen sind auch für die Umwandlungen seiner Substitutionsproducte im Allgemeinen typische.

I. Verseifung.

Geuther wies zuerst die Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure unter Acetonbildung bei Verseifung des Acetessigesters nach :

und Frankland und Duppa zeigten bereits, dafs die Reaction, wenigstens für die Mono- und Dialkylacetessigester, eine allgemeine sei, nur stellte sich heraus, dafs die letzteren schwerer zerfallen als die Monoverbindungen. Die von Nöl-

decke unter meinen Augen ausgeführte Darstellung der Acetopropionsäure dehnt dieselbe auch auf andere Acetessigester-derivate aus :

Die neuerdings im Laboratorium ausgeführten Versuche haben die volle Allgemeinheit bestätigt, so daß die Gleichung

für alle Fälle Gültigkeit hat, mögen X und Y Wasserstoffatome, oder das eine einen organischen Rest, oder beide endlich gleiche oder verschiedene Radicale bedeuten.

Wie ich mich aber in allen Fällen überzeugt habe, läuft neben dieser Reaction noch eine zweite her, in welcher zwei Säuremolecule entstehen, von denen das eine immer Essigsäure ist und die durch die allgemeine Gleichung

ausgedrückt werden muß. Beide Spaltungen wechseln in ihren relativen Massenbeträgen je nach der Natur von X und Y und je nach dem Verseifungsmittel (je nachdem man z. B.

alkoholische oder wässrige Kalilauge oder Barytwasser verwendet) ganz bedeutend.

Schon Acetessigester z. B. liefert in jedem Falle essigsaures Salz neben Kohlensäurem und Aceton, doch ist die Menge des ersteren immer eine sehr geringe. In reichlicherem Betrage verläuft die zwei organische Säuren liefernde Spaltung an den Alkyl- und anscheinend noch mehr an den Dialkylacetessigestern, so daß man neben essigsaurem Salz oft schon beträchtliche Mengen von Mono- oder Dialkylessigsäuren erhält. Behandelt man Acetbernsteinsäureester mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht sehr wenig Kohlensäures und acetopropionsaures Kalium, die Hauptmenge zersetzt sich in essigsaures und bernsteinsaures Salz :

Kochen mit Barytwasser dagegen spaltet den Acetbernsteinsäureester fast ganz in Kohlensäures und acetopropionsaures Baryum.

2. Den Verseifungsvorgängen in gewissem Grade analog verlaufen die *Zersetzungen mit Natriumäthylat*. Bei allen monosubstituirten Acetessigestern entsteht dabei zunächst neben Alkohol das Natriumproduct, welches nun erst in ziemlich verwickelter Weise zerfällt. Immer indessen, so weit meine Erfahrungen reichen, treten große Mengen von Körpern auf, welche unter Abspaltung des Acetoxylrestes $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ in Form von essigsaurem Natrium und Essigsäureester und Ersetzung

desselben durch ein Wasserstoffatom entstehen; es sind Salz und Ester einfach-organisch-substituierter Essigsäuren.

Glatter in dieser Richtung scheint die Spaltung der zweifach-substituirten Acetessigester zu verlaufen, wenigstens erhält man namentlich die Ester zweifach-organisch-substituierter Essigsäuren in verhältnißmäßig sehr großer Menge.

Durch Verseifung und Erhitzen mit Natriumäthylat lassen sich demnach folgende Gruppen organischer Verbindungen gewinnen.

1. *Ketonartige Körper*, und zwar

- a. *einfache Ketone* aus allen Acetessigesterderivaten, in welchen Kohlenwasserstoffe für Wasserstoffatome eingeschoben sind:

und

- b. *Ketonsäuren*, wenn Reste von der Art des in der Chloressigsäure mit dem Halogen verbundenen in Form ihrer Ester incorporirt wurden. Eine solche Ketonsäure ist die Acetopropionsäure, doch wurden auch andere bereits dargestellt.

Ohne Zweifel werden sich auch Ketonalkohole und vielleicht Doppelketone u. dergl. gewinnen lassen.

Alle diese Körper sind Methylketone, d. h. alle enthalten die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$. Mit ihnen können die Ketonmetamorphosen z. B. Wasserstoffadditionen u. s. w., ausgeführt werden.

2. Organische Säuren :

a. *Einbasische Säuren*, wenn Kohlenwasserstoffester in den Acetessigester eingeschoben wurden. Dieselben erscheinen als mono- und dialkylsubstituierte Essigsäuren. Es giebt wohl kaum eine Methode, mit Hülfe deren sich mehr derartige Säuren der Reihen $C_nH_{2n-1}O.OH$ und $C_nH_{2n-3}.CO.OH$ u. s. w. darstellen ließen.

b. *Mehrbasische Säuren*, wenn die eingeschobenen Reste wenigstens theilweise Esterreste der halogensubstituirten Säuren sind. So ist aus Acetsuccinsäureester die Bernsteinsäure, auf analogen Wegen aber auch Methyl-, Aethyl-, Dimethyl- u. s. w. Bernsteinsäure bereits gewonnen. Von dreibasischen Säuren wurde die Tricarballoylsäure aus :

dargestellt.

Auch Ketonsäuren, Alkoholsäuren u. s. w. werden sich voraussichtlich erhalten lassen.

II. Wasserstoffadditionsproducte und Wasserabspaltung aus denselben.

Ich habe früher *) nachgewiesen, daß Acetessigester nascirenden Wasserstoff in Ketonweise bindet und das Salz der β -Oxybuttersäure liefert :

*) Diese Annalen 149, 205.

welche beim Erhitzen fast glatt in Wasser und α -Kroton-säure *) zerfällt :

Soweit die ausgeführten Versuche reichen, tritt die Wasserstoffaddition auch an organisch substituirten Acetessigestern *immer* ein. Es entstehen so α -substituirt β -Oxybuttersäuren, z. B. :

u. s. w., von denen wenigstens die einfach-alkylsubstituirten bei höherer Temperatur *stets* in α -Alkyl- α -Krotonsäuren übergehen. Gegenwärtig sind Arbeiten in der Ausführung begriffen, welche darauf abzielen, aus zwei- und dreibasischen acetylrten Estern zu Homologen der Aepfelsäure und Citronensäure und ihren Brenzproducten zu gelangen. Ebenso wird die interessante Frage geprüft, wie sich die Dialkyl- β -Oxybuttersäuren verhalten. Dieselben werden, wenn keine intramolecularen Umlagerungen stattfinden, höchstens α -Dialkyl- β -Krotonsäuren liefern können, z. B. :

Wahrscheinlich wird sich hier auch die von Frankland entdeckte Methode der Ueberführbarkeit der „Dialkyl-

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 325

oxalsäuren“ durch Phosphortrichlorür in Säuren der Acrylreihe anwenden lassen.

III. *Einwirkung von Phosphorpentachlorür.* — Geuther zeigte, daß der Acetessigester sich durch Phosphorpentachlorür (ähnlich wie Aceton in Chlorpropylen) in zwei verschiedene isomere Chlorkrotonsäuren überführen läßt, deren Chloratome sich durch Wasserstoff ersetzen lassen. Auch die substituirten Acetessigester sind in dieser Richtung zum Theil schon geprüft worden, die betreffenden Versuche sind jedoch größtentheils noch nicht abgeschlossen.

IV. *Weitere Metamorphosen* der Acetessigester sind mehrfach in Angriff genommen und haben, wie die Wirkung der Halogene, zu interessanten Resultaten geführt. Eine Reaction, welche von Wichtigkeit zu werden verspricht, ist die des Jods auf die Natracetessigester. Der Natracetessigester selbst geht dabei in den krystallinischen Diacetbernsteinsäure ester über :

der sich wahrscheinlich nach den mannigfaltigsten Richtungen hin reactionsfähig erweisen wird.

Auch die Wirkungen des Ammoniaks auf die Acetessigesterderivate *) werden nicht unbeachtet bleiben.

Es würde allzuweit führen, alle Richtungen, nach welchen sich die Acetessigestersynthesen in der ihnen von mir gegebenen Form ausbeuten lassen, hier aufzuführen. Ich kann mich um so eher mit Andeutungen der Hauptwege begnügen, als in schneller Aufeinanderfolge eine größere Zahl von zum Theil schon seit Jahren beendeten Arbeiten sich hier an-

*) Vgl. Jenaische Zeitschrift 1866, 404.

schließen soll, denen wahrscheinlich ohne wesentliche Unterbrechung andere, bis dahin reife, folgen werden. Die Verzögerung des Beginnes ausführlicherer Mittheilung in diesen Annalen wurde theilweise durch äussere Gründe, theilweise aber auch durch den Wunsch veranlaßt, die Fundamentalprocesse weiter aufzuklären. Zu diesen Fundamentalaufgaben gehören das Studium des Vorganges bei der Bildung des Natracetessigesters aus Natrium und Essigäther, ferner die bei den Spaltungen verlaufenden „Nebenprocesse“. Jetzt, wo sich das zum Theil anfangs abschreckende Gewirr dieser Umwandlungen zu hellen beginnt, sehe ich, daß die betreffenden Arbeiten noch so viel Zeit in Anspruch nehmen, daß ein weiteres Hinausschieben der Veröffentlichung ein Unrecht namentlich an den jüngeren Genossen wäre, welche mir bei der Bearbeitung des weiten Gebietes der Acetessigestersynthesen ihren Beistand geleistet haben.

Ueberdies glaube ich meine Erfahrungen endlich freier Benutzung überantworten zu sollen.

XXXVI. Ueber Acetessigsäure-Isamylester;

von Dr. *Max Conrad*, Privatdocent.

Um die Fragen über die Entstehung und die verschiedenen Zersetzungen des Acetessigsäureäthylesters zur endgültigen Entscheidung zu bringen, ist es nothwendig, auch die Vorgänge bei der Einwirkung von Natrium auf andere Ester der Essigsäure zu studiren. Deshalb hat Rud. Brandes auf Veranlassung von Geuther schon früher den Essigsäuremethylester auf sein Verhalten gegen Natrium geprüft und dabei die Bildung von Natriummethylat und Natracetessigsäuremethyl-