

Die Bildung von Aethoxyphenylacetylen neben Aethoxyacetophenon beim Erhitzen der Aethoxyphenylpropionsäure mit Wasser auf 140—150° ist vollständig analog der von Phenylacetylen*) beim Erhitzen von Phenylpropionsäure mit Wasser. Wie die letztere Säure spaltet auch die Aethoxyphenylpropionsäure die Carboxylgruppe schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung ab; denn als ich eine verdünnte Lösung von reiner Säure destillirte, erhielt ich ein klares Destillat, das einen eigenthümlichen Geruch besass und bei nochmaliger Destillation gleich zu Anfang farblose Oeltröpfchen lieferte, welche mit ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung die charakteristischen Niederschläge gaben.

II. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure-Aethylester;

von *Arnold Erlenbach.*

Metallisches Natrium wirkt auf reinen Monochloressigester sehr lebhaft und unter starker Erwärmung, die sich bei unzureichender Kühlung bis zur Entzündung des Natriums steigern kann, ein. Das Reactionsproduct ist eine tief braun gefärbte harzige Masse. Mässigt man die Einwirkung dadurch dass man den Chloressigester mit Aether verdünnt, so tritt auch noch eine bedeutende Wärmeentwicklung ein, wobei der Aether ins Sieden geräth und sich ein gelbbraunes Pulver ausscheidet, das beträchtliche Mengen von harzartigen Körpern enthält. Am vortheilhaftesten erschien es, während der Dauer der Einwirkung mit Eis zu kühlen, und zwar wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

*) Diese Annalen **154**, 151.

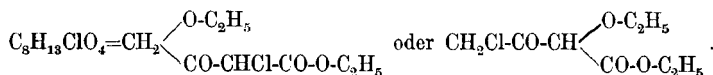
In einen mit Kühlrohr versehenen und von der Luftfeuchtigkeit durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossenen Kolben bringt man 200 g alkohol- und wasserfreien Aether, trägt nun 27 g Natrium in so dünn als möglich geschnittenen Scheiben ein und kühlt auf 0°. Dann lässt man mittelst Tropftrichter 100 g Chloressigester successive, anfangs in kleineren, später in grösseren Portionen, zufließen, so dass der Inhalt des Tropftrichters nach circa 1½ Tagen aufgebraucht ist. Um ein möglichst reines Product zu erzielen, ist es nöthig, auch während der Nacht die Eiskühlung fort dauern zu lassen. 2 Tage nach Beginn der Einwirkung ist der grösste Theil des Natriums verschwunden, die die Reaction begleitende Wasserstoffentwicklung hört fast vollständig auf und es hat sich ein hellgelbes, sich rasch absetzendes Pulver gebildet, während die ätherische Lösung dunkelroth gefärbt ist. Um den Natriumüberschuss zu entfernen, giesst man den Kolbeninhalt auf ein weitmaschiges, vertieftes Drahtnetz und spült die zurückbleibenden Metallstücke mit etwas Aether nach. Die Flüssigkeit nebst dem darin suspendirten Niederschlag bringt man in einen Cylinder, giebt Wasser und verdünnte Salzsäure zu, wobei das gelbe Pulver sofort verschwindet und auch die Farbe des Aethers viel heller wird. Die ätherische Lösung hebt man ab, destillirt den grössten Theil des Aethers weg, entwässert mit Chlorcalcium und vertreibt den Rest des Aethers.

Unterwirft man das so erhaltene Oel der Destillation im Paraffinbad, so gehen bis 140° nur geringe Mengen eines farblosen Destillates über, welches vorzugsweise aus Alkohol besteht, dann findet mit einem Male ein Aufschäumen unter Entweichen von Chlorwasserstoff statt, während grössere Mengen von Alkohol überdestilliren. Die zurückbleibende braune syrupförmige Masse wurde nun höher erhitzt, wobei nur spärliche Mengen von Destillat erhalten wurden, bei 180° fand ein erneutes Aufkochen statt, Salzsäure entwich in grösserer Menge und es blieb ein coaksähnlicher Rückstand.

Diese Zersetzung wird vermieden, wenn man das Oel in Portionen von 100 g bei 40—60 mm Druck destillirt. Bei 40° begannen einige Tropfen Aethylalkohol überzugehen, zwischen 90 und 100° gingen grössere Mengen einer farblosen Flüssigkeit über. Der grösste Theil siedete zwischen 140 und 160°. Wenn das Thermometer des Paraffinbades 180° zeigt, ist es rathsam, die Destillation zu unterbrechen, weil sonst eine Zersetzung des harzigen Rückstandes unter Salzsäureentwicklung eintritt.

Das bei 90—100° Aufgefangene wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, um die aufgelöste Chlorwasserstoffsäure zu entfernen und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, bei gewöhnlichem Druck fractionirt destillirt. Dadurch liess es sich zerlegen in eine von 76—80° übergehende Flüssigkeit, welche aus Alkohol bestand, und in eine, die von 150—154° übergang, aber auch nach mehrmaliger Fractionirung keinen constanten Siedepunkt besass. Aus den Analysen war zu ersehen, dass die Substanz nicht einheitlich ist, dass darin mindestens zwei Körper vorhanden sind, die sich durch Fractioniren nicht trennen lassen. — Von dem im luftverdünnten Raum bei 140—160° überdestillirenden Hauptproduct ging nach wiederholter Destillation die grösste Menge unter 45 mm Druck constant bei 157° über. Die weitere Untersuchung zeigte, dass diese Verbindung *Oxyäthylmonochloracetessigester* ist. Aus 200 g Chloressigsäureester erhält man durchschnittlich eine Ausbeute von 150 g des rohen und von 100 g des reinen Esters.

Oxyäthylmonochloracetessigester.



Der reine Ester ist eine schwach gelb gefärbte klare, in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit, welche unter 45 mm bei 157°, unter 55 mm bei 162° siedet. Unter gewöhnlichem Druck lässt er sich nicht destilliren. Er löst sich in verdünnter Natronlauge und Sodalösung mit dunkelbrauner Farbe auf, scheidet

sich jedoch bei sofortigem Zusatz von Salzsäure zum Theil wieder ab, während ein anderer Theil verharzt.

I. 0,227 g gaben 0,8844 CO_2 und 0,1313 H_2O .

II. 0,2444 g gaben 0,4099 CO_2 und 0,1403 H_2O .

III. 0,2916 g gaben 0,189 AgCl und 0,0063 Ag .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	46,14	46,18	45,74	—
H	6,23	6,34	6,38	—
Cl	17,02	—	—	16,74

Der Ester giebt, wenn man ihn mit wasser- und alkohol-freiem Aether verdünnt und mit Natrium unter guter Abkühlung zusammenbringt, ohne Bildung von Chlornatrium eine *Natrium-verbinding*, die sich als weisses Pulver abscheidet und mit absolutem Aether ausgewaschen werden kann. Verdünnte Säuren scheiden daraus den ursprünglichen Ester wieder ab, in Wasser löst sie sich mit gelber Farbe unter Zersetzung, an der Luft wird sie schmierig.

0,216 g der Natriumverbinding gaben 0,066 g SO_4Na_2

	Berechnet auf $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_4\text{Na}$	Gefunden
Na	9,98	9,90

Beim Schütteln des Esters mit essigsauerm Kupfer scheidet sich eine *Kupferverbinding* als grüner krystallinischer Niederschlag ab.

In kaltem Wasser ist der Ester schwer löslich, beim Erwärmen mit Wasser verharzt er theilweise. Lässt man ihn längere Zeit mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich gelbe Krystallnadeln in geringer Menge ab, welche anfangs beim Durchschütteln vom unveränderten Ester wieder aufgenommen wurden. Die Krystallbildung geht sehr langsam von statten, und bei 1 g Ester schied sich erst nach vier Wochen nichts mehr aus. Filtrirt man nun ab und giebt zu dem Filtrat essigsaueres Natrium, so bilden sich in ganz kurzer Zeit noch grosse Mengen von Krystallen, welche

nach einmaligem Umkrystallisiren den gleichen Schmelzpunkt zeigten, wie die erst erhaltenen.

Die bei der Untersuchung dieses gelben Körpers, für welchen ich den Namen *Ketacetsäureester* vorschlage, gewonnenen Resultate sind weiter unten zusammengestellt.

Schüttelt man den Ester mit Barytwasser, so bildet sich sogleich ein hellgelber amorpher Niederschlag, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, wobei er sich bis auf geringe Mengen Harzes mit gelber Farbe löste. Versetzt man diese Lösung mit Salzsäure oder noch besser mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction, so scheidet sich ein Oel ab, welches unter Bildung von Krystallnadelchen fest wird. Die Menge der hierbei erhaltenen Krystalle, welche identisch mit den durch Wasser entstehenden sind, war im Verhältniss zum angewendeten Ester sehr gering.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sich der Ester in symmetrisches *Dichloraceton*, Kohlensäure und Alkohol. Je 1,5 g des Esters wurden mit 30 g Wasser und 6 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Unter Kohlensäureentwicklung färbte sich die Flüssigkeit dunkelroth. Als keine Oeltropfen mehr sichtbar waren (meist nach circa einstündigem Kochen), wurde mit Wasser verdünnt und destillirt, bis $\frac{1}{3}$ übergegangen war. Dieses wurde nochmals destillirt und wieder $\frac{1}{3}$ aufgefangen. Dem Destillat konnte mit Aether ein dickes gelbes Oel entzogen werden, welches, nachdem der Alkohol und das Wasser durch Schütteln mit Chlorcalcium entfernt waren, fast ganz bei 180° überging. Das Destillat, welches einen äusserst heftigen, zum Niesen reizenden Geruch besass, erstarrte beim Abkühlen zu Krystallen, welche in Wasser, Aether und Alkohol leicht, in Ligroin schwer löslich waren und aus einer warmen Lösung in Ligroin beim Erkalten in mehrere Centimeter langen farblosen Nadeln erhalten wurden. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 41° , und waren, wie eine Chlorbestimmung und ein directer Ver-

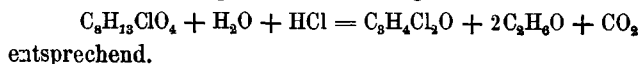
gleich mit dem aus Dichlorhydrin dargestellten Dichloraceton zeigten, *symmetrisches Dichloraceton* $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

0,27 g gaben 0,6058 g AgCl und 0,0038 g Ag.

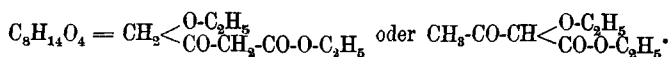
Berechnet für
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}$
55,90

Gefunden
55,96.

Die Zersetzung des Esters erfolgt demnach der Gleichung:



Oxäthylacetessigester



In je 20 g des gechlorten Esters, mit der fünffachen Menge Eisessig verdünnt, wurden von Zeit zu Zeit geringe Mengen Zinkstaub unter Umschütteln eingetragen. Da hierbei eine ziemliche Erwärmung eintritt, so kühlt man am besten mit Eiswasser. Die ersten Portionen Zinkstaub lösen sich fast vollständig und ohne jegliche Wasserstoffentwicklung auf. Nach zwei- bis dreistündiger Einwirkung filtrirt man vom unzersetzten Zinkstaub und den ausgeschiedenen Krystallen von essigsäurem Zink ab (am besten durch Glaswolle), wäscht den Rückstand mit etwas Eisessig aus und neutralisirt, nach dem Verdünnen mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser, mit einer concentrirten Lösung von kohlen-säurem Kalium, wobei sich Oeltropfen abscheiden. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrmals mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand mit Chlorcalcium entwässert und im luftverdünnten Raum fractionirt. Die Hauptmenge destillirte bei 14 mm Druck von $113-116^\circ$ über, aber die Analyse ergab, dass in diesem Product noch 3,5% Cl enthalten waren. Es wurde deshalb der von $110-120^\circ$ aufgefangene Antheil nochmals in der gleichen Weise mit Zink und Eisessig behandelt, wobei wieder Chlor herausgenommen wurde. Nach dem Abscheiden, Ausschütteln und Trocknen wurde der Ester destillirt. Der

Siedepunkt war auf 110° bei 14 mm herabgedrückt, aber der Ester erwies sich immer noch chlorhaltig.

Da der Ester sehr leicht Metallverbindungen giebt, welche viel beständiger sind als die des chlorhaltigen Esters, so wurde die weitere Reinigung durch Metallsalze ausgeführt, wozu sich das Kupfersalz am besten eignet. Der Ester wurde mit einer concentrirten Lösung von essigsauerm Kupfer geschüttelt. Dabei scheidet sich ein hellgrüner, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und mit warmem gewöhnlichem Alkohol behandelt wurde, worin sich fast alles löste. Man erwärmt nun noch eine halbe Stunde auf 80° , wobei sich ein gelbes basisches Salz abscheidet, welches vorzugsweise aus den Zersetzungsproducten der Kupferverbindung des chlorhaltigen Esters besteht. Davon wird heiss abfiltrirt, das beim Erkalten sich abscheidende Kupfersalz mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, nochmals aus warmem absolutem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasser und Aether übergossen und unter Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis der anfangs grün gefärbte Aether farblos geworden ist. Man schüttelt drei bis viermal mit Aether aus und destillirt nach dessen Entfernung und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck.

Der so gewonnene reine *Oxäthylacetessigester* ist eine wasserhelle, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 14 mm Druck bei 105° , unter 15 mm bei 106° siedet und sich dabei spurweise zersetzt. Erheblich grösser ist die Zersetzung, wenn man den Ester unter gewöhnlichem Druck destillirt, er siedet dann etwas über 200° . In Wasser ist er in ziemlicher Menge löslich, noch leichter in salzsäurehaltigem Wasser.

I. 0,252 g gaben 0,5037 CO_2 und 0,1819 H_2O .

II. 0,2518 g „ 0,5028 CO_2 „ 0,1828 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,18	54,51	54,49
H.	8,04	8,02	8,07

Der Ester liefert Metallverbindungen, von denen mehrere sehr gut charakterisirt sind.

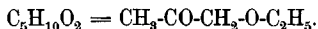
Natrium löst sich in dem mit Aether verdünnten Ester leicht unter Wasserstoffentwicklung auf und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die *Natriumverbindung* als farblose gummiartige Masse zurück.

Die *Kupferverbindung* $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$, deren Darstellung schon oben beschrieben ist, bildet aus Alkohol umkrystallisirt, lange grüne in Wasser unlösliche Nadeln. Sie schmilzt bei 143° zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu grünen Nadeln erstarrt. In Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht löslich.

- I. 0,2497 g gaben 0,4232 CO_2 , 0,1417 H_2O und 0,0488 CuO .
 II. 0,2515 g gaben 0,4298 CO_2 und 0,1389 H_2O .

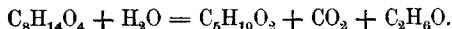
	Berechnet für $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$	Gefunden	
		I.	II.
C	46,88	46,33	46,61
H	6,35	6,31	6,15
Cu	15,49	15,56	—

Die *Aluminiumverbindung* scheidet sich als Krystallbrei ab, wenn man den Ester zu einer frisch bereiteten Lösung von essigsaurem Aluminium giebt und von Zeit zu Zeit die fre werdende Essigsäure mit Sodalösung neutralisirt. Zur Reinigung wird der Niederschlag in kaltem Alkohol gelöst und zu der farblosen Flüssigkeit so lange Wasser gesetzt, bis eben eine Trübung eintritt. Beim Stehen scheidet sich die Aluminiumverbindung dann in kleinen weissen Nadeln ab. Sie ist in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin sehr leicht löslich und kann durch Verdunsten der Lösungsmittel in verfilzten Nadeln erhalten werden.

Acetoläthyläther

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Oxäthylacetessigester sehr glatt zersetzt. Die Oelschicht ist bei Anwendung von 20 g Ester schon nach halbstündigem Kochen verschwunden, gleichzeitig entweicht Kohlensäure in einem constanten Strom und man kann diesen als Indicator für die Beendigung der Reaction benutzen. Destillirt man dann, nachdem man noch etwas Wasser hinzugesetzt hat, so erhält man ein klares Destillat, aus welchem sich mit kohlensaurem Kalium eine Oelschicht abscheiden lässt. Diese wird abgehoben, mit kohlensaurem Kalium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält dann zwei Destillate, eines von 78—80° übergehend, welches gewöhnlicher Alkohol ist, und ein zweites vom Siedepunkt 128°, welches sich als identisch mit dem von Henry*) durch Behandlung des Propargyläthers mit Quecksilberbromid und Wasser erhaltenen *Acetoläthyläther* erwies.

Die Zersetzung des Oxäthylacetessigesters erfolgt demnach glatt nach der Gleichung:



Der so erhaltene Acetoläthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbare, bei 128° siedende Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch. Sein specifisches Gewicht wurde bei 21,7° zu 0,9204 gefunden**).

*) Compt. rend. **93**, 422.

) Methoxyl- und Aethoxylverbindungen homologer Ketone sind von James (diese Annalen **231, 235) und von Isbert (diese Annalen **234**, 195) aus den Chlorsubstitutionsproducten des Methyl-, Aethyl- und Diäthylacetessigesters dargestellt und kurz beschrieben worden. Es muss indess bemerkt werden, dass die Siedepunkte dieser Körper niedriger liegen, als der des Acetoläthyläthers. Die Zusammenstellung:

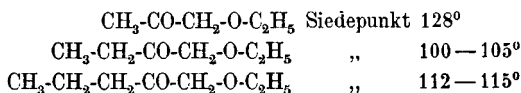
0,2483 g gaben 0,5328 CO₂ und 0,2223 H₂O.

	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	58,82	58,53
H	9,80	9,94

Der Acetoläthyläther besitzt die das Acetol und seine Derivate charakterisirenden stark reducirenden Eigenschaften. Seine wässerige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels. Aus einer Lösung von essigsauerm Kupfer scheidet er sogar schon in der Kälte und ohne Zusatz von Alkali nach einiger Zeit rothes Kupferoxydul ab.

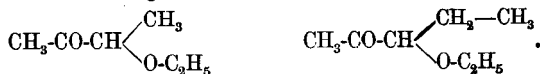
Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte lieferte er als Hauptproduct Essigsäure neben Kohlensäure und etwas Ameisensäure.

Mit Alkalibisulfiten vereinigt sich der Acetoläther sehr leicht. Beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium tritt starke Erwärmung ein und der Geruch des Aethers verschwindet sofort. Lässt man



erweckt grosse Zweifel, ob die drei Körper wirklich analog constituirt sind und in dem durch die Formeln ausgedrückten einfachen Verhältniss der Homologie stehen. Die Bemühungen von Wedel (diese Annalen **219**, 93) und Mewes (diese Annalen **245**, 66) aus Chlor- und Bromacetessigester die einfacheren Verbindungen darzustellen, welche mit den von mir dargestellten hätten identisch sein müssen, sind leider erfolglos geblieben.

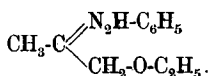
Die Formeln, die Isbert seinen Verbindungen gegeben hat, sind übrigens durch nichts bewiesen. Man könnte auch mit dem gleichen Recht folgende annehmen:



So constituirte Verbindungen wären die Aethyläther von secundären Ketonalkoholen und damit würde auch ihr niedrigerer Siedepunkt im Einklang stehen.

diese Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich kleine farblose Nadeln ab, welche ihrer grossen Löslichkeit halber nicht isolirt werden konnten. Mit Aether liess sich aus der Lösung nichts extrahiren, aber kohlensaures Natrium schied den Acetoläther wieder ab.

Phenylhydrazinverbindung. 12 g salzsaures Phenylhydrazin wurden in der zehnfachen Menge Wassers gelöst und mit 18 g essigsaurem Natrium versetzt. Giebt man zu dieser Lösung 6 g Acetoläthyläther, so scheidet sich unter Erwärmung am Boden des Gefässes ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, welches zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Phenylhydrazins mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und, da es sehr leicht an den Wänden adhärirt, in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen mit einem Körnchen kohlensaurem Kalium wurde es der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, wobei es unter 16 mm Druck bei 165° unzersetzt und constant überdestillirte. Die so erhaltene Verbindung ist das *Phenazon*



Es ist ein schwach gelbliches, in Wasser unlösliches Oel, welches sich bei Luftabschluss nicht verändert. An der Luft bräunt es sich. Es ist in Aether und Alkohol leicht löslich und wurde beim Abkühlen auf —17° nicht fest. Unter gewöhnlichem Druck siedet es unter starker Zersetzung bei 267°.

- I. 0,2505 g gaben 0,6305 CO₂ und 0,1833 H₂O.
 II. 0,247 g lieferten 32,4 cc N bei 19° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ ON ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	68,75	68,65	—
H.	8,33	8,13	—
N	14,58	—	14,88

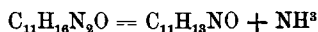
Oxäthylmethylinol. 16 g salzsaures Phenylhydrazin wurden in ca. 160 g 60-procentigen Alkohols gelöst, mit 24 g essig-

saurem Natrium versetzt und hierauf 8 g Acetolätherphenazon zugegeben. Die klare Lösung wurde nun während 14 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 85—90° erwärmt und der sich beim Erkalten abscheidende gelbe Krystallbrei abfiltrirt. Aus dem Filtrat liess sich durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge der neuen Verbindung gewinnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde diese in grossen farblosen Krystallen erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{13}NO$.

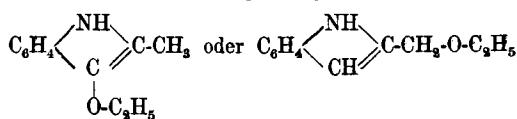
- I. 0,1988 g Substanz gaben 0,5468 CO_2 und 0,136 H_2O .
 II. 0,2298 g „ „ 0,6314 CO_2 und 0,1562 H_2O .
 III. 0,2004 g „ „ 15,3 cc N bei 18,5° und 750 mm Druck.
 IV. 0,2032 g „ „ 14,9 cc N bei 18,5° und 754 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{11}H_{13}NO$		I.	II.	III.	IV.
C	75,42	75,01	74,94	—	—
H	7,43	7,61	7,55	—	—
N	8,00	—	—	8,67	8,37

Danach ist die Verbindung aus der Phenylhydrazinverbindung durch eine einfache Abspaltung von Ammoniak



entstanden und wäre als *Oxäthylmethyldindol*



aufzufassen.

Ist dies der Fall, dann muss der Körper auch ohne Zusatz von Phenylhydrazin gebildet werden und in der That lieferte ein Controlversuch, bei welchem die Phenylhydrazinverbindung nur mit einer wässrig alkoholischen Lösung von essigsurem Natrium, etwas Kochsalz und einigen Tropfen Essigsäure während zehn Stunden auf 80—90° erwärmt wurde, dieselben Krystalle.

Das *Oxäthylmethyldindol* ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und krystallisirt daraus in grossen

bei $143,5^{\circ}$ schmelzenden Krystallen. Am schwersten löslich ist es in Ligroïn und kaltem Wasser. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, langen Nadeln ab. Verdünnte Natronlauge verändert es nicht. Verdünnte Salzsäure wirkt nur sehr langsam ein, ziemlich rasch löst es sich in concentrirter warmer Salzsäure unter Gelbfärbung. Aus dieser Lösung scheidet es sich bei Zusatz von Wasser wieder ab.

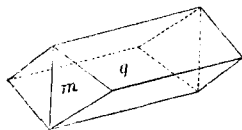
Da die Substanz in ringsum ausgebildeten Krystallen leicht zu erhalten war, so wurde eine krystallographische Untersuchung derselben vorgenommen.

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0,5635 : 1 : 0,7445.$$

Beobachtete Formen : $m = \infty P (110)$,

$$q = \tilde{P}\infty (011), p = \infty \tilde{P}^{4/3} (340).$$



Die Krystalle sind theils prismatisch nach (011) , theils prismatisch nach (110) , doch ist der letztere Fall seltener. An einem Krystall wurde statt des primären Prismas das Prisma $\infty \tilde{P}^{4/3} (340)$ mit gerundeten Flächen beobachtet. Die Krystalle sind bis zu 4 mm lang und 3 mm dick.

Es wurden folgende Winkel gemessen und berechnet:

	Gemessen	Berechnet
$m : m (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$58^{\circ} 48'$	
$q : q (011) : (0\bar{1}1)$	$73^{\circ} 21'$	
$m : q (110) : (011)$	$72^{\circ} 48'$	$72^{\circ} 56'$
$p : p (340) : (\bar{3}40)$	$73^{\circ} 24'$	$73^{\circ} 56'$

Die Flächen sind zum Theil stark gerundet und geben nicht immer gute Reflexe.

Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar nach $\tilde{P}\infty (011)$, etwas weniger vollkommen nach $\infty P (110)$.

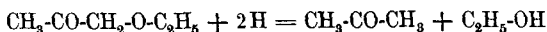
Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoid (100). Auf den Domenflächen sieht man seitwärts an der stumpfen Kante je eine Axe austreten.

Platten für den Axenwinkel liessen sich theils wegen der Kleinheit der Krystalle, theils wegen deren leichter Spaltbarkeit nicht herstellen.

Verhalten des Acetoläthyläthers bei der Reduction. 12 g Acetoläther wurden in Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und nach und nach 700 g zweiprocentiges Natriumamalgam (auf ein Molekül des Aethers zwei Moleküle H) eingetragen, wobei man das Gefäss am besten mit Eis kühlt. Ist die Lösung nur noch schwach sauer, was man am Nachlassen der Wasserstoffentwicklung sieht, so lässt man wieder einige Tropfen Salzsäure zufließen und sorgt dafür, dass die Lösung immer sauer reagirt. Während der Reaction trat ein penetranter, an Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe erinnernder Geruch auf. Nach Beendigung derselben wurde vom Quecksilber abgegossen und die Lösung destillirt. Aus dem Destillat schied kohlensaures Kalium eine hellgelbe, leicht bewegliche Oelschicht ab, die abgehoben, mit kohlensaurem Kalium entwässert und fractionirt destillirt wurde. Dabei trennte sie sich rasch in zwei Theile, von denen der eine bei 56—59°, der andere bei 78—80° überging. Die erste Fraction war *Aceton*. Sie gab beim Zusatz von Natriumbisulfit sofort und unter starker Erwärmung die das Aceton charakterisirende Doppelverbindung. Der zwischen 78 und 80° siedende Antheil, etwa 5 g, wurde mit 1 g rothem Phosphor und 10 g Jod eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt und dann im Wasserbad abdestillirt. Das übergelassene Oel wurde mit einem Tropfen Natronlauge entfärbt, mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, fractionirt. $\frac{3}{4}$ des Destillats gingen beim Siedepunkt des Jodäthyls 72—74° über, während nur wenig bei 87—89° (Isopropyljodür) destillirte. Daraus folgt, dass bei

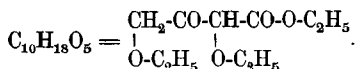
der Reduction des Acetoläthyläthers im wesentlichen Aceton und Aethylalkohol und nahezu in gleicher Menge entstanden waren, während die geringen Mengen Isopropylalkohol einer secundären Reaction ihre Bildung verdanken.

Der Wasserstoff hat also den Acetoläther nach der Gleichung:



gespalten. Eine derartige Reaction ist, so viel ich weiss, bei andern Aethern bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Dioxäthylacetessigester



Diese Verbindung bildet sich leicht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf den Oxäthylchloracetessigester. Man löst 5,3 g Natrium in 60 g absoluten Alkohols und giebt zu der erkalteten Lösung 20 g Oxäthylchloracetessigester nach und nach zu. Dabei tritt eine starke Erwärmung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse, indem sich die Natriumverbindung des Monochloroxäthylacetessigesters ausscheidet. Man erhitzt nun 3 Stunden im Wasserbad, wobei die Menge des ausgeschiedenen Salzes sich vermindert und destillirt dann den Alkohol, zum Schlusse unter vermindertem Drucke, ab. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, die sich abscheidende Oelschicht abgehoben und die wässerige Lösung mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende ölige Flüssigkeit wird der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, wobei fast alles zwischen 125 und 135° bei 12 mm Druck übergeht. Dieses Destillat noch mehrmals fractionirt, lieferte eine ansehnliche Menge eines unter 11 mm Druck bei 131—132°, unter 17 mm Druck bei 141° siedenden Körpers, welchem der Analyse zufolge die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ zukommt.

0,2372 g gaben 0,4774 CO₂ und 0,1816 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₅	Gefunden
C	55,05	54,89
H	8,26	8,52

Da der Körper seiner Bildung und Zusammensetzung nach nur *Dioxäthylacetessigester* sein konnte, so wurde diese Verbindung des Vergleichs wegen nach der von Conrad*) angegebenen Methode aus Aethylglycolsäureester und Natrium dargestellt, jedoch mit der Modification, dass anstatt Benzol, Aether als Verdünnungsmittel genommen und das Reactionsproduct, nachdem vom unangegriffenen Natrium durch ein Sieb getrennt war, mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt ich einen Körper, der unter 18 mm Druck bei 142—142,5° siedete und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,237 g gaben 0,4744 CO₂ und 0,1748 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₈ O ₅	Gefunden
C	55,05	54,59
H	8,26	8,19

Der *Dioxäthylacetessigester*, auf die eine oder andere Weise bereitet, destillirt unter 11 mm Druck bei 131—132° als strohgelbe Flüssigkeit, welche sich beim Stehen am Lichte entfärbt und bei längerem Stehen sich zersetzt. Er ist in Wasser löslich, aber schwerer als der *Monoxäthylacetessigester* und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass er beim Schütteln mit einer wässerigen Lösung von essigsäurem Kupfer nur eine Grünfärbung annimmt. Er ist mit Aether, Alkohol, Benzol mischbar und löst sich ausserordentlich leicht in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. Natrium löst sich in der ätherischen Lösung unter Wasserstoffentwicklung auf und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende, in Wasser

*) Ber. d. deutschen chem. Ges. **11**, 58.

lösliche Rückstand scheidet auf Zusatz von Kupferacetatlösung grüne ölige Tropfen aus.

Beim Kochen oder längeren Stehen mit verdünnter Kalilauge erleidet der Ester eine vollständige Zersetzung. Grimaux und Lefèvre*) erhielten, als sie den nach Conrad's Methode bereiteten Dioxäthylacetessigester in der Kälte mit verdünnter Kalilauge längere Zeit stehen liessen, als Zersetzungsproduct das Dioxäthylaceton vom Siedepunkt $193-196^{\circ}$. Die Ausbeute daran kann man jedoch verbessern, wenn man die Zersetzung in der Wärme vornimmt. Je 5 g Aetzkali wurden in 150 cc Wasser gelöst, 10 g von dem aus Oxäthylchloracetessigester dargestellten Dioxäthylacetessigester zugegeben und die Lösung 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann destillirt man bis auf $\frac{1}{3}$ ab, sättigt das Destillat mit kohlen-saurem Kalium, hebt die gebildete Oelschichte ab und fractionirt sie nach dem Entwässern mit etwas kohlen-saurem Kalium. Man erhält dann 2 Fractionen, eine von $78-80^{\circ}$ übergehende, aus Alkohol bestehend, und eine von $190-196^{\circ}$ siedende, von der nach mehrmaligem Destilliren die Hauptmenge bei 194° siedet.

Aus 10 g Dioxäthylacetessigester erhält man so durchschnittlich 4 g des constant siedenden Dioxäthylacetons.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,2638 g gaben 0,5548 CO_2 und 0,2293 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	57,53	57,36
H	9,59	9,66

In seinen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit dem von Grimaux und Lefèvre dargestellten Dioxäthylaceton überein.

Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch kohlen-saures Kalium abgeschieden. Mit Alkohol, Aether und Chloroform ist es mischbar. Die wässrige Lösung giebt

*) Compt. rend. **107**, 914.

mit essigsaurem Phenylhydrazin ein nicht krystallisirendes Phenazon. Es reducirt essigsaures Kupfer bei schwachem Erwärmen. Beim Erwärmen mit verdünnter Säure färbt es sich zunächst gelb, dann braun und wird schliesslich in humusartige braune Flocken verwandelt. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, diesen Körper durch Zersetzung des Dioxäthylacetessigesters mit verdünnten Säuren zu gewinnen, während die Spaltung des Monoxäthylacetessigesters so ausserordentlich glatt verläuft.

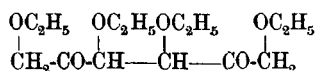
Das Dioxäthylaceton giebt wie das Oxäthylaceton eine Natriumverbindung. Dieselbe wurde erhalten durch successives Eintragen der berechneten Menge Natrium (1 Mol.) in das mit dem gleichen Gewichte wasser- und alkoholfreien Aethers verdünnte Dioxäthylaceton (2 Mol.), wobei sich das Natrium unter Wasserstoff- und Wärmeentwicklung anfangs rasch, später träge auflöste. Es gelang jedoch nur 1 Atom Natrium in 1 Mol. des Dioxäthylacetons bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. Nach der vollständigen Entfernung des Aethers blieb eine gelbe glasartige Masse zurück, die sich bequem pulvern lässt.

0,2343 g der auf 80° bis zum constanten Gewicht erwärmten Verbindung gaben 0,0971 SO_4Na_2 .

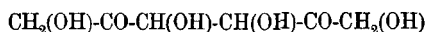
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Na}$	
Na	13,69	13,43

Diese Natriumverbindung löst sich leicht in Wasser und Aether. An der Luft wird sie klebrig. Lässt man zu der ätherischen Lösung der Natriumverbindung die berechnete Menge Jod in absolutem Aether gelöst (1 Atom Jod auf 1 Mol. der Natriumverbindung) zutropfen, so wird jeder Tropfen entfärbt und wenn man nachher mit etwas Wasser versetzt, um das ausgeschiedene Jodkalium zu lösen, den geringen Ueberschuss an Jod durch Zusatz von schwefliger Säure entfernt und die ätherische Lösung abhebt, so hinterlässt diese nach dem Ab-

destilliren ein gelbes zähflüssiges, nicht krystallisirendes und auch nicht destillirbares Oel, dem wahrscheinlich die Formel:

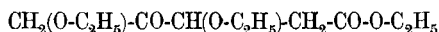


zukommt. Versuche, die Aethylgruppe daraus durch Behandeln mit Jodwasserstoff in der Kälte oder mit sehr verdünnter Schwefelsäure in der Wärme abzuspalten und so zu dem Diketonalkohol:



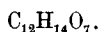
zu gelangen, scheiterten an der Unbeständigkeit der Verbindung.

Sehr leicht reagirt die Natriumverbindung des Dioxäthylacetons mit Chloressigester, unter Bildung eines bei 147° unter 17 mm Druck siedenden chlorfreien Esters, der wahrscheinlich *Dioxäthyllävulinsäureäthylester*:



ist. Durch Alkalien wird er leicht verseift unter Bildung einer öligen nicht krystallisirbaren Säure, welche jedoch ein leicht lösliches, in schönen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz giebt.

Ketacetsäureester



Dieser Körper bildet sich, wie bereits (S. 18) erwähnt, durch längeres Stehenlassen des Oxäthylmonochloracetessigesters mit Wasser. Man kann diese Umwandlung, welche bei Anwendung von reinem Wasser und bei der Verarbeitung grösserer Mengen Monate in Anspruch nimmt, durch Zusatz von essigsaurem Natrium sehr beschleunigen. Wahrscheinlich hindert die bei der Reaction auftretende Salzsäure die Weiterzersetzung des Esters und die Wirkung des essigsauren Natriums beruht darauf, dass es die Salzsäure bindet. Nachdem die Umsetzung mit dem ganz reinen Ester studirt war, wurden, um grössere Mengen der neuen Verbindung darzustellen, je 100 g der direct erhaltenen rohen Natriumverbindung mit verdünnter

wässriger Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschuss zersetzt, die Flüssigkeit mit dem darin enthaltenen Ester direct mit noch 200 cc Wasser und 20 cc gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und das Ganze unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen, bis kein Oel mehr sichtbar ist, wozu meist ein vierzehntägiges Stehen genügt. Nach dieser Zeit ist der Boden des Gefässes mit gelben Nadeln bedeckt, welche sich zu gerstenkornartigen Gebilden vereinigt haben. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und das ihnen noch anhaftende Oel durch öfteres Abpressen zwischen Filtrirpapier beseitigt. Man erhält auf diese Weise aus 250 g Chlor-essigäther ca. 24 g Rohproduct.

Später wurde das Verfahren noch dahin abgeändert, dass ich das Product der Einwirkung von Natrium auf Chloressigäther nicht von dem als Verdünnungsmittel benutzten Aether trennte, sondern nach der Entfernung des unangegriffenen metallischen Natriums direct mit verdünnter Salzsäure versetzte, dann die ätherische Lösung abhob und den beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibenden rohen Oxäthylmonochloracetessigester mit Wasser und essigsaurem Natrium zusammenbrachte und dann in der oben beschriebenen Weise weiter verfuhr. Die auf die eine oder andere Art gewonnenen Krystallkuchen werden in warmem Benzol gelöst, woraus sich der Ketacet-säureester in gelben dicken Nadeln abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem verdünntem Alkohol erhält man ihn ganz rein.

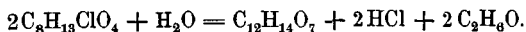
Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{14}O_7$.

I.	0,2437 g	gaben	0,4723	CO ₂	und	0,1136	H ₂ O.
II.	0,2446 g	„	0,477	CO ₂	„	0,1165	H ₂ O.
III.	0,2478 g	„	0,4845	CO ₂	„	0,114	H ₂ O.
IV.	0,2445 g	„	0,477	CO ₂	„	0,113	H ₂ O.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{12}H_{14}O_7$		I.	II.	III.	IV.
C	53,33	52,86	53,18	53,32	53,19
H	5,18	5,18	5,29	5,11	5,14

Molekulargewichtsbestimmungen, welche Herr Coblentz im Beckmann'schen Apparat nach Raoult in Eisessig ausführte, ergaben für das Molekulargewicht Werthe zwischen 264 und 276, der Formel $C_{12}H_{14}O_7$ mit dem Mol. Gew. 270 entsprechend.

Die Bildung des Körpers aus dem Oxäthylmonochloracetessigester erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Der Ketacetsäureester bildet feine, zu concentrischen Gruppen vereinigte hellgelbe Nadeln, welche bei $140,5^{\circ}$ schmelzen. Er ist in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in absolutem Aether schwer und in Ligroin am wenigsten löslich. In kaltem Wasser ist er unlöslich und dadurch scharf charakterisirt, dass die kleinste Menge beim Erwärmen mit Wasser, dieses intensiv blauviolett, bei längerem Kochen gelb färbt, während nur sehr wenig in Lösung geht. Davon scheidet sich der grösste Theil beim Erkalten wieder unverändert aus. In Ammoniak und Natronlauge löst er sich leicht auf und wird daraus bei sofortigem Zusatz von verdünnten Säuren wieder ausgefällt. Die Lösung in Natronlauge ändert aber rasch ihre Farbe, sie wird roth, schliesslich braun und nach einiger Zeit scheidet verdünnte Salzsäure nur geringe Mengen eines harzigen Körpers ab, während die Hauptmenge in eine in Wasser lösliche Verbindung umgewandelt ist. Bemerkenswerth ist, dass der Ketacetsäureester aus der Lösung in sehr verdünnter Natronlauge, wenn man von dieser einen Ueberschuss vermeidet, durch Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt wird. Andererseits löst er sich in Sodaauf Lösung auf, allerdings nicht so rasch wie in Natronlauge. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte zu schwarzem metallischem Silber.

In den Metallverbindungen, von welchen ich mehrere in reinem Zustand darstellen konnte, sind zwei Wasserstoffatome des Ketacetsäureesters durch Metall ersetzt.

Die *Natriumverbindung* $C_{12}H_{12}O_7Na_2$ lässt sich nicht durch Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung des Ketacetsäureesters darstellen, weil das Metall sich rasch mit einer grünen Rinde überzieht und dann die weitere Einwirkung aufhört. Am leichtesten erhält man sie, wenn man 0,25 g Natrium in circa 2,5 g absolutem Alkohol auflöst, dann mit circa 200 g wasserfreiem Benzol verdünnt und dazu die Lösung von 1 g Ketacetsäureester in Benzol setzt. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher mit Benzol ausgewaschen und dann im Vacuum getrocknet wird. — Die Verbindung bildet dann ein weisses Pulver mit einem Stich ins Grüne. Sie ist luftbeständig; in absolutem Alkohol löst sie sich mit dunkelgrüner Farbe. Die wässrige Lösung wird beim Zusatz von verdünnter Salzsäure fast farblos, trübt sich und scheidet nach einiger Zeit den Ketacetsäureester wieder ab.

0,2221 g gaben 0,105 SO_4Na_2 .

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_7Na_2$	Gefunden
Na	14,65	15,30

Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl auf die alkoholische Natriumsalzlösung Aethylderivate des Ketacetsäureesters darzustellen, waren erfolglos.

Baryumverbindung, $C_{12}H_{12}O_7Ba + H_2O$. Barytwasser wirkt in der Kälte auf den in Wasser suspendirten Ketacetsäureester nicht ein. Chlorbaryum bewirkt in der Lösung des Ammoniumsalzes des Ketacetsäureesters einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher sich zur Analyse wenig eignet. Im pulverigen Zustand erhält man die Baryumverbindung, wenn man den Ester in warmem 75-procentigem Alkohol auflöst und hierzu eine klare Lösung von Baryt giebt. Der sogleich ausfallende, amorphe Niederschlag wird durch Einstellen des Gefässes in warmes Wasser und kräftiges Umschütteln compacter gemacht, dann in einer kohlensäurefreien Atmosphäre abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit ausgekochtem Wasser im Exsiccator getrocknet.

- I. 0,1794 g des exsiccatorgetrockneten Salzes verloren bei 100°
0,0073 Wasser. Beim Erhitzen auf 150° trat Zersetzung ein.
II. 0,1721 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1004 SO₄Ba.
III. 0,1547 g „ „ 100° „ „ „ 0,0907 SO₄Ba.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₇ Ba	Gefunden		
		I.	II.	III.
Ba	33,83	—	34,29	34,24
1 H ₂ O	4,25	4,06	—	—

Die *Calciumverbindung* C₁₂H₁₂O₇Ca wurde in der gleichen Weise wie die Baryumverbindung hergestellt. Sie glich dieser sehr.

- I. 0,1847 g bei 100° getrocknet gaben 0,0806 SO₄Ca.
II. 0,2601 g „ 100° „ „ 0,1146 SO₄Ca.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₇ Ca	Gefunden	
		I.	II.
Ca	12,99	12,83	12,96

Die *Kupferverbindung*, C₁₂H₁₂O₇Cu₂ wurde dargestellt durch Versetzen einer Lösung des Esters in verdünntem Alkohol mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von essigsauerm Kupfer. Der in feinen gelben Nadelchen ausfallende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dabei wurde die Farbe hellbraun. Der Analyse nach ist es eine Kupferoxydulverbindung, was nicht befremden kann, da ja der Ester auch auf Silberlösung so leicht reducierend einwirkt. Verdünnte Säuren zersetzen sie unter Abscheidung des ursprünglichen Esters.

0,25 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1007 CuO.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₇ Cu ₂	Gefunden
Cu	32,12	32,16

Aus diesen Untersuchungen über die Metallverbindungen geht hervor, dass im Ketacetsäureester zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar sind, aber man ist deshalb nicht berechtigt, zwei freie Carboxylgruppen darin anzunehmen, da ja

auch Wasserstoffatome, welche an einem zwischen zwei Carbonylgruppen befindlichen Kohlenstoffatom gebunden sind, durch Metalle vertreten werden können. Die Unbeständigkeit der Metallverbindungen, die Thatsache, dass aus ihnen schon durch Kohlensäure die ursprüngliche Verbindung wieder frei gemacht wird, macht es wenig wahrscheinlich, dass der Ketacetsäureester eine wirkliche Säure ist.

Eine sehr grosse Anzahl von Versuchen, welche ich anstellte, um einen Einblick in die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung zu erhalten, hatten nicht den gewünschten Erfolg, weil in den meisten Fällen tiefer eingreifende Zersetzungen und die Bildung von dunkel gefärbten amorphen Körpern stattfanden.

Ich will von diesen Versuchen nur einige, die zur Characterisirung des Körpers dienen können, hier anführen.

Concentrirte Salzsäure lässt die feingepulverte Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert. Erst nach mehreren Tagen beginnen sich schwarze Flocken in geringer Menge auszuschcheiden. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht neben Kohlensäure und Alkohol ein schwarzbrauner amorpher, in Wasser unlöslicher, in Natronlauge löslicher Körper, mit dem nichts zu machen war.

Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und etwas rothem Phosphor am Rückflusskühler bildete sich viel Jodäthyl. Ich habe diese Reaction zu einer Aethylbestimmung nach der von Zeisel angegebenen Methode*) benutzt:

0,3 g Substanz gaben 0,504 AgJ.

Berechnet	Gefunden
in $C_{12}H_{14}O_7$	
für 2 Aethyl = 21,48	20,73

Daraus folgt wohl, dass im Ketacetsäureester wenigstens zwei Oxäthylgruppen vorhanden sind.

*) Monatshefte für Chemie 1885. VI. 989.

Wird der Ketacetsäureester in Portionen von 2 g mit Wasser übergossen und mit soviel Natronlauge versetzt, dass alles eben gelöst ist, und diese Lösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so färbt sie sich roth, braust beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure stark auf und es scheiden sich geringe Mengen eines durch Harz mehr oder weniger verunreinigten gelben Körpers ab. Von diesem wurde getrennt, die Lösung mit Aether extrahirt und die nach der vollständigen Entfernung des Aethers zurückbleibende gelbe amorphe Masse mit Chloroform behandelt. Hat man anfänglich einen Ueberschuss an Natronlauge vermieden, so löst sich fast alles in Chloroform, andernfalls bleiben erhebliche Mengen eines harzigen in kaltem Chloroform unlöslichen Körpers zurück. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibt eine hellgelbe amorphe, in Wasser theilweise leicht-, theilweise schwerlösliche Masse. Zur Reinigung fällt man sie aus der Lösung in Chloroform mit Ligroin. Dabei scheidet sich der Körper zuerst ölförmig aus, wird aber nach Entfernung der Chloroform-Ligroinmischung fest. Zur Analyse wurden die zuerst ausfallenden Antheile, welche fast vollständig in Wasser mit gelber Farbe löslich waren, verwendet.

Die hierbei gewonnenen Zahlen, welche auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, da eine amorphe, nicht krystallisirbare Substanz vorlag, stimmen ungefähr mit einem vom Ketacetsäureester durch Austritt einer Aethylgruppe sich ableitenden Körper $C_{10}H_{10}O_7$ überein.

0,212 g der exsiccatorgetrockneten Substanz gaben:

0,3869 CO_2 und 0,0892 H_2O .

	Berechnet für			Gefunden
	$C_9H_{12}O_6$	$C_{10}H_{10}O_7$	$C_7H_6O_5$	
C	50,00	49,59	49,41	49,77
H	5,55	4,13	3,53	4,67

Die wässrige Lösung dieses Körpers giebt mit Baryt- und Kalkwasser gelbe Niederschläge, welche sich auch in verschlossenen Gefäßen sehr rasch schwarz färben. In Salzsäure

lösen sich diese Verbindungen mit gelber Farbe auf, fallen aber bei Zusatz von Baryt- oder Kalkwasser direct schwarz wieder aus. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine dunkelviolette Färbung.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Ketacetsäureesters in absolutem Alkohol bei 0° und eintägiges Stehenlassen der gesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entstand kein neuer Aether. Die grösste Menge der Verbindung wurde unverändert wiedergewonnen.

Acetylverbindung des Ketacetsäureesters. Der gepulverte Ester wurde mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 120° erwärmt und nach dem Erkalten die dunkelrothe Lösung mit Wasser kräftig durchgeschüttelt, bis sich die ausgeschiedenen Massen zu einer Kugel zusammengeballt hatten. Dann wurde die Flüssigkeit abgossen, die wachsartige Masse mit Wasser mehreremale durchgeknetet und mit kaltem 60-procentigem Alkohol behandelt. Dabei schied sich ein krystallinischer Körper ab, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, gelbe Prismen bildet, die bei 107° schmelzen. Der Körper ist in Aether, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure in der Wärme leicht löslich. In kaltem Wasser ist er nicht löslich. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit gelber Farbe leicht auf. Aus dieser Lösung wird durch verdünnte Salzsäure ein gelber, krystallinischer Körper niederschlagen, welcher sich nach dem Umkrystallisiren als Ketacetsäureester erwies. Die Acetylverbindung wird demnach durch Alkalien in ihre Componenten Ketacetsäureester und Essigsäure gespalten.

0,2453 g lieferten 0,4821 CO₂ und 0,1123 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₂ H ₁₈ (C ₂ H ₃ O) ₇	C ₁₂ H ₁₂ (C ₂ H ₃ O) ₂ O ₇	
C	53,84	54,24	53,60
H	5,12	5,08	5,09

Die Elementaranalyse passt am besten für eine Monoacetylverbindung, doch ist die Differenz zwischen Mono- und Diacetylverbindung sowohl im Kohlenstoff- als auch im Wasserstoffgehalt eine zu geringe. Es war daher nothwendig, eine Acetylbestimmung auszuführen. Zu dem Ende wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit Wasser übergossen und tropfenweise Natronlauge zugegeben, worin sich die Acetylverbindung unter Rotationserscheinung vollständig löste. Die alkalische Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert, zehn Stunden stehen gelassen, von dem ausgeschiedenen Ketacetsäureester abfiltrirt und nach dem Auswaschen desselben mit kaltem Wasser so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte.

Das Destillat wurde, nachdem es sich bei näherer Prüfung als chlorfrei erwiesen, mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, eingedampft, vom überschüssigen kohlensauren Baryum abfiltrirt und im Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure ausgefällt.

0,2255 g lieferten auf diese Weise 0,1433 SO_4Ba und da 1 Mol. SO_4Ba 2 Acetylgruppen entspricht, so ergiebt dies 23,46 pC. Acetyl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_7$	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_7$
Acetyl =	13,77	23,73
		23,46 pC.

Danach ist die Verbindung der *Diacetylketacetsäureester* $\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_7$.

Leichter und von Anfang an reiner erhält man denselben Körper durch Einwirkung von Acetylchlorid auf den Ketacetsäureester. 2 g des letzteren wurden mit 1,2 g Acetylchlorid in ein weites Glasrohr eingeschlossen und zwei Stunden im Wasserbade auf 70—80° erwärmt, wobei sich die ganze Masse verflüssigte. Das überschüssige Chloracetyl und die Salzsäure wurden dann durch einen trockenen Luftstrom entfernt. Es blieb ein glasartiger Rückstand, der beim Behandeln mit verdünntem Alkohol die gelbe Acetylverbindung gab, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 106,5° besass, also

mit der durch Essigsäureanhydrid erhaltenen identisch war. Bei dem Umkrystallisiren dieses Körpers aus nicht zu verdünntem Alkohol erhielt ich einmal neben den prismatischen, bei rascher Abscheidung auch tafelartigen gelben Krystallen, noch weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche auch bei 106° schmolzen und die in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Ligroin abgeschieden, in denselben farblosen Nadeln wieder erhalten wurden, während die gelben Krystalle bei gleicher Behandlung nur undeutlich krystallisirte gelbgefärbte Aggregate lieferten. Wurden die weissen Nadeln in verdünntem Alkohol gelöst und daraus krystallisiren lassen, so schieden sie sich in gelben tafelartigen oder prismatischen Krystallen ab, welche das gleiche Aussehen, wie die schon von Anfang an gelb gefärbten Krystalle besaßen. Wahrscheinlich haben wir es hier mit ähnlichen Verhältnissen zu thun, wie sie Lehmann beim Chinonhydroparadibonsäureester beobachtet hat.

Aus dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid geht wohl hervor, dass im Ketacetsäureester zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind, jedoch ist es auch möglich, dass derselbe zwei Sauerstoffatome so gebunden enthält, dass sie sich einmal wie Ketonsauerstoff, das andere mal wie Hydroxylgruppen verhalten, dass er also eine zweifache Natur zeigt, wie sie Baeyer*) beim Phloroglucin beobachtet hat.

Phenylhydrazinverbindung. 0,994 g (1 Mol.) Ketacetsäureester wurden mit 0,795 g (2 Mol.) reinem Phenylhydrazin versetzt, wobei unter starker Erwärmung, Rothfärbung und Auftreten eines Wasserbeschlags eine Vereinigung stattfand. Da die Einwirkung so keine vollständige sein konnte, wurde die Masse mit Aether übergossen und in einem gut verschlossenen Kolben unter Lichtabschluss drei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit resultirte eine hübsch roth gefärbte Lösung, aus welcher ich den Aether abdestillirte. Die zurückbleibende rothe durchscheinende Masse wurde in Chloroform gelöst, von

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 159.

geringen Verunreinigungen abfiltrirt und so lange mit Ligroin versetzt, bis die Flüssigkeit stark getrübt war. Es schieden sich rothe Oeltropfen an den Gefäßwandungen ab. Zu der abgegossenen klaren Lösung wurde unter Umschütteln noch so lange Ligroin gesetzt, bis die Hauptmenge, welche sich als rothes Oel am Boden ansammelte, ausgefallen war. Dann wurde wieder abgegossen und aus dem Oel die letzten Antheile von Chloroform und Ligroin durch Auspumpen entfernt.

Die so gewonnene Phenylhydrazinverbindung bildet eine zinnober- bis bordeauxrothe amorphe Masse, welche unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen war. Sie ist in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol leicht löslich, in Ligroin und Wasser nicht löslich.

0,246 g gaben 0,5784 CO₂ und 0,1312 H₂O

	Berechnet für		Gefunden
	C ₂₄ H ₂₆ O ₅ N ₄	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ N ₂	
C	64,00	60,00	64,13
H	5,77	5,55	5,92

Dass zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Ketacetsäureester in Verbindung treten, ergibt sich auch aus folgendem Versuch: 0,5 g Ketacetsäureester (1 Mol.) wurden mit 0,2 g (1 Mol.) Phenylhydrazin und wasserfreiem Aether übergossen und drei Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren in der rothgefärbten Lösung noch eine Menge gelber Nadeln suspendirt, die abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet wurden. Es wurden auf diese Weise 0,21 g, das ist sehr nahezu die Hälfte des angewandten Esters, unverändert zurückgewonnen. Bei Anwendung von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Ketacetsäureester tritt also nur die Hälfte des letzteren in Reaction.

Mit *Hydroxylamin* wurde eine gelbe amorphe, nicht krystallisirbare Verbindung erhalten.

Anilinverbindung. 1 Mol. (2,5 g) Ketacetsäureester wurden mit 2 Mol. (1,8 g) Anilin in einem Kolben im Wasserbade

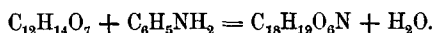
erhitzt, wobei eine sichtbare Wasserabspaltung stattfand. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Krystallkuchen, welcher in absolutem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich beim Abkühlen goldgelbe, biegsame, zu Gruppen concentrisch vereinigte Nadeln ab. Nochmals umkrystallisirt schmolzen dieselben bei $137-138^{\circ}$. Sie sind in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Verdünnte Natronlauge löst sie erst nach längerem Stehen.

I. 0,2451 g gaben 0,5611 CO_2 und 0,1209 H_2O .

II. 0,2284 g gaben 9,5 cc N bei 14° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,60	62,44	—
H	5,50	5,48	—
N	4,06	—	4,77

Der Körper war danach ein Monanilid, gebildet nach der Gleichung:



Bei einem Versuch, durch Erhitzen des Esters mit überschüssigem Anilin auf 140° zwei Mol. Anilin zur Reaction zu bringen, wurden nur schwarze harzige Substanzen erhalten.

Monobromketacetsäureester. 4 g des Esters wurden in Schwefelkohlenstoff suspendirt und hierzu 1,2 g (1 Mol.) Brom, mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, zutropfen lassen. Die Nadeln verschwanden und es schied sich ein fast weisses körniges Pulver aus, welches von dem Schwefelkohlenstoff getrennt und aus Chloroform umkrystallisirt oder besser aus der Lösung in Chloroform mit Ligroin abgeschieden wurde. Man erhält die Verbindung so in durchsichtigen prismatisch ausgebildeten farblosen oder rosa gefärbten Krystallen, welche unter Zersetzung bei $125-130^{\circ}$ schmelzen. In verschlossenen Gefäßen bleiben sie unverändert, beim Liegen an feuchter Luft nehmen sie schmierige Beschaffenheit an. Die Krystalle sind in Chloroform und Aether leicht, in kaltem Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich. In absolutem Alkohol lösen sie sich klar und

leicht auf, aber in der Lösung findet nach kurzer Zeit Zersetzung statt, wobei diese sich zuerst trübt und dann feine weisse Nadeln abscheidet, die bromfrei sind.

I. 0,2645 g gaben 0,3966 CO_2 und 0,0903 H_2O .

II. 0,2586 g gaben 0,1401 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	41,26	40,89	—
H	3,72	3,79	—
Br	22,92	—	23,05

Der Körper ist danach Monobromketacetsäureester.

Verhalten des Ketacetsäureesters gegen conc. Salpetersäure.

Trägt man die Verbindung in auf 0° abgekühlte conc. Salpetersäure ein, so findet Lösung statt und es entwickeln sich kaum rothe Dämpfe. Die Lösung in Eiswasser gegossen, scheidet nach kurzer Zeit einen weissen krystallinischen Körper ab, den man nach dem Trocknen im Exsiccator, am besten durch Lösen in Aether und vorsichtigen Zusatz von Ligroin reinigt. Er scheidet sich dann in grossen farblosen, pyramidal ausgebildeten Krystallen ab. Diese Krystalle enthalten lose gebundenes Wasser und zeigen deshalb keinen constanten Schmelzpunkt; bei 80° beginnen sie zu erweichen, bei 95° sind sie zu einer dicken durchsichtigen Masse geschmolzen und bei 102° findet Zersetzung unter Gasentwicklung statt. Im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck verliert der Körper nicht wesentlich an Gewicht, im Vacuum nimmt er jedoch erheblich ab, wobei er zuerst klebrig und dann wieder fest wird. Die wasserfreie Verbindung zeigt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, welcher zwischen 40 und 45° liegt. Genau lässt sich derselbe nicht ermitteln, da die entwässerte Substanz an der Luft sehr rasch wieder Wasser aufnimmt und theilweise in die wasserhaltige Substanz übergeht, wobei sie klebrig wird. Die wasserfreie Substanz wird aus wasserfreiem Aether mit Ligroin in radialförmig gruppirten weissen Nadelchen erhalten. Löst man diese in käuflichem wasserhaltigem Aether und fällt dann mit Ligroin,

so erhält man wieder die grossen pyramidal ausgebildeten Krystalle der wasserhaltigen Verbindung. In warmem Wasser löst sich der Körper auf, scheidet sich aber beim Erkalten nicht mehr ab.

Zu den Analysen diente die im Exsiccator bei gewöhnlichem Druck getrocknete gross krystallisirte Verbindung.

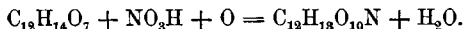
- I. 0,2265 g gaben 0,3228 CO₂ und 0,0958 H₂O.
- II. 0,2468 g „ 0,3547 CO₂ und 0,1029 H₂O.
- III. 0,2132 g „ 8,5 cc N bei 17° und 747 mm Druck.
- IV. 0,2517 g „ 9,2 cc N bei 20,3° und 751 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
C ₁₂ H ₁₃ O ₁₀ N + 2H ₂ O		I.	II.	III.	IV.
C	39,23	38,87	39,19	—	—
H	4,63	4,70	4,63	—	—
N	3,82	—	—	4,54	4,12

0,2334 g Substanz verloren beim (20 tägigen) Stehen im Vacuum bis zum constanten Gewicht 0,0208 H₂O und die zurückgebliebenen 0,2126 g wasserfreier Substanz gaben 0,339 CO₂ und 0,0783 H₂O.

Berechnet für		Gefunden
C ₁₂ H ₁₃ O ₁₀ N		
C	43,50	43,49
H	3,93	4,09
2 Mol. H ₂ O	9,80	9,91

Den Analysen zufolge scheint die Verbindung durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen und Vereinigung des Restes mit 1 Mol. Salpetersäure gebildet zu sein

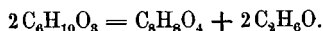


Sie ist wahrscheinlich ein Salpetersäure-Ester.

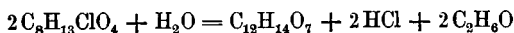
Die Natur des Ketacetsäureesters, sowie dieses so glatt sich bildenden Zersetzungsproductes muss durch weitere Versuche aufgeklärt werden. Wenn man versucht, sich den Verlauf der Reaction bei der Bildung des Ketacetsäureesters klar zu machen, so kommen besonders zwei Reactionen des Acetessigesters in Betracht, nämlich die Bildung von Succinylobernsteinsäure-Ester aus Monobromacetessigester



und die Bildung der Dehydracetsäure

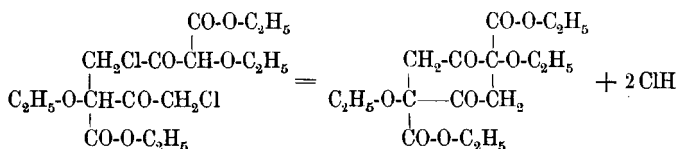


Die Bildung des Ketacetsäureesters



ist gewissermassen eine Vereinigung dieser beiden Reactionen, nur mit dem Unterschiede, dass noch 1 Mol. Wasser mit in Wechselwirkung tritt.

Es ist gewiss wahrscheinlich, dass zuerst eine Vereinigung zweier Moleküle, wie bei der Bildung des Succinylobernsteinsäure-Esters stattfindet. Das erste Product würde dann ein *Dioxyäthyl-Succinylobernsteinsäure-Ester* sein



aber wie sich aus diesem unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser 2 Mol. Alkohol abspalten, ist nicht zu übersehen, so lange man nicht weiss, wie in dem Ketacetsäureester die beiden noch vorhandenen Aethylgruppen gebunden sind. Das Wahrscheinlichste ist wohl, dass es wie bei der Bildung der Dehydracetsäure die beiden mit Carbonyl verbundenen Oxäthyle sind, welche in Form von Alkohol abgespalten werden.

III. Notiz über die Darstellung von symmetrischem Dichloraceton; von *Demselben*.

Bei wiederholten Versuchen erwiesen sich die von Grimaux und Adam*) angegebenen Gewichtsverhältnisse als günstige, aber durch kleine Abänderungen an ihrem Verfahren lässt sich

*) Bull. soc. chim. **36**, 19.