

Das Trichloressigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, die einem schwachen und nicht unangenehmen Gerach besitzt. Es siedet bei $222-224^{\circ}$, zersetzt sich jedoch sehr leicht, indem es schon bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit in die Säure übergeht. Diese Wasseranziehung erfolgt mit solcher Begierde, dass wir die Substanz für die Analyse alsbald nach der Darstellung in die Kügelchen einschmelzen mussten.

Noch wollen wir bemerken, dass die Ausbeute an Anhydrid eine sehr geringe (etwa 2 pCt.) ist.

182. R. Hellon und A. Oppenheim: Ueber Propionyl-propionsäureäther und über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Acetessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXVI.)

Vorgetragen in der Sitzung am 26. März von Herrn Oppenheim.

Die merkwürdigen Eigenschaften des Acetessigäthers lassen es sehr wünschenswerth erscheinen, solche Homologe dieses Körpers zu kennen, in welchen entweder in die Acetylgruppe des Essigäthers höhere Säureradiale oder in die höheren Homologen der Acetylgruppe Säureradiale, Wasserstoff ersetzend, eingetreten sind. Von derartigen Substanzen ist bisher nur eine einzige, der Acetylpropionsäureäther, und auch dieser nur auf grossen Umwegen, von Hrn. Wislicenus erhalten und kurz beschrieben worden.

Der directe Weg, die Einwirkung des Natriums auf die höheren Homologen des Essigäthers, welcher bisher noch nicht betreten worden ist, liess uns bei dem Buttersäure-, dem Isobuttersäure- und dem Valeriansäureäther im Stich. Auf alle diese Aether wirkt allerdings das Natrium lebhaft ein und es ist möglich fast ein Aequivalent des Metalls in ihnen zu lösen. Die Flüssigkeiten jedoch, welche entstehen, wenn man diesen Lösungen verdünnte Essigsäure hinzufügt, haben bei der Fractionirung kein greifbares Produkt ergeben. Von $70-80^{\circ}$ aufwärts bis über 300° hinaus siedend, bestehen diese Flüssigkeiten offenbar zum grössten Theil aus höheren Condensationsprodukten der gesuchten Aether. Auch feste Substanzen, der Dehydracetsäure entsprechend, fanden wir bei diesen Reactionen nicht.

Dagegen erwies sich der Propionsäureäther für derartige Versuche als ein günstigeres Object. Der aus Cyanäthyl (Propionitril), wie der auf wohlfeilerem Wege vor Kurzem von der Kahlbaum'schen Fabrik dargestellte Propionsäureäther lieferten identische Produkte.

Dass der letztere, von welchem Herr Krämer die Güte hatte, uns eine grössere Menge freundlichst zur Verfügung zu stellen, in der That reiner Propionsäureäther ist, ergaben folgende zwei Dampf-

dichten der bei 98 — 99° siedenden Substanz: $D = 50.68$ und 52.05 ; berechnet $D = 51$.

Der Propionsäureäther ward in einem Oelbade erwärmt, indem die Kochflasche mit einer aufwärts gerichteten Vorlage verbunden war, welche das Natrium in dünnen Stücken enthielt und ihrerseits einen Rückflusskühler trug; ein Apparat den Frankland zuerst benutzt und genau beschrieben hat (Ann. 138, 207). Je mehr Natrium der Aether hierbei löste, um so höher musste für die Fortsetzung der Operation das Oelbad erwärmt werden. Nach 6 Stunden war die nothwendige Temperatur auf 140° gestiegen und der Aether stark gebräunt und fast erstarrt. Die Operation ward nun unterbrochen. Der Aether hatte etwa $\frac{1}{3}$ eines Aequivalentverhältnisses an Natrium gelöst: nämlich 100 Grm. des Aethers hatten bei einem Versuch 13, bei zwei anderen Versuchen 16 Grm Natrium gelöst, während der Theorie nach 102 Theilen Propionsäureäther 23 Theile Natrium entsprechen.

Die der gelösten Natriummenge aequivalente Essigsäure ward mit dem 3-fachen Volum Wasser verdünnt dem Reactionsprodukt zugesetzt, die oben aufschwimmende Flüssigkeit abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Sie fing bei 79° an zu sied. Die zwischen 79 und 80° übergehende Flüssigkeit erwies sich durch den Geruch und eine Dampfdichtebestimmung als ein Gemenge von Alkohol und Essigäther. Die Siedetemperatur stieg bis gegen 300°. Die über 250° siedende Portion war dickflüssig und braun. Aus der im Verhältniss grössten Menge, die nach mehrfacher Fractionirung zwischen 180 und 205° überg. gelang es den Propionyl-propionsäureäther $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ rein abzuscheiden, als eine dem Acetessigäther ähnlich, jedoch noch angenehmer riechende Flüssigkeit, welche zwischen 198 und 202° siedete, indem ein bei 90° beginnender Thermometer von Dr. Geisler ganz im Dampf stak. Den Siedepunkt mit völliger Genauigkeit festzustellen wird erst gelingen, wenn eine grössere Menge der Substanz zu Gebote steht. Da jedoch die Dampfdichten der zwischen 198 und 200° siedenden Fraction, 80.19 und 80.64, der berechneten Dampfdichte 79 näher liegen, als die Dampfdichten der zwischen 200 und 202° liegenden Fraction (80.92 und 81.18), während die bei 197—198° siedende Fraction die Dampfdichte 77.87 zeigte, scheint der wahre Siedepunkt bei 199° zu liegen.

Die Siedepunktsdifferenz zwischen dem Acetessigäther und dem Propionyl-Propionsäureäther wäre demnach etwa 19°, während man bei dem Unterschiede in der Zusammensetzung von $(\text{CH}_2)_2$ eine etwa doppelt so grosse Differenz erwarten konnte.

Das specifische Gewicht unseres Aethers ist bei $0^{\circ} = 0.9048$ bei $15^{\circ} = 0.9827$.

Natrium wird sehr lebhaft von demselben gelöst, indem Wasserstoff entweicht. Versuche, namentlich um die dem Aether entsprechende Ketonsäure (Propionyl-propionsäure) sowie andere Derivate des Aethers zu erhalten, für welche bisher das Material nicht ausreichte, sollen den Gegenstand weiterer Mittheilungen bilden ¹⁾.

In zwei Punkten unterscheidet sich unser Aether vom Acetessigäther; er giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und wird von Quecksilberoxyd nicht in Quecksilberderivate umgewandelt.

Wenn man den Acetessigäther mit Quecksilberoxyd, am besten mit frischgefälltem schüttelt, so erwärmt er sich lebhaft und erstarrt zu einer weissen unlöslichen Masse. Derselbe erwies sich durch Analyse als ein Gemenge der von Lippmann beschriebenen Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ mit einer quecksilberreicheren, vermuthlich $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)\text{Hg}$.

Mit dem Propionyl-propionsäure-äther gelingt es nicht, eine ähnliche Verbindung zu erzeugen.

Eine Frage, welche mit der Einwirkung des Natrium auf Säureäther nahe zusammenhängt, ob nicht auch die Aldehydäther (Acetale) von Natrium entsprechend umgewandelt werden, können wir nach Versuchen mit Acetal, Methylacetal und Methyl-Aethylacetal negativ beantworten. Keine dieser Substanzen wird von Natrium angegriffen.

183. Th. Norton und A. Oppenheim: Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXXVII.)

Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März von Hrn. Oppenheim.

Dass Schwefelkohlenstoff mit dem Rohprodukt der Einwirkung des Natriums auf Essigäther lebhaft reagirt, ist bereits vor mehreren Jahren von einem von uns gemeinsam mit Hrn. Pfaff hervorgehoben worden. Auch reiner Natriumacetessigäther wird von Schwefelkohlenstoff angegriffen. Im letzteren Falle konnte das Einwirkungsprodukt jedoch nicht krystallinisch erhalten werden und wir zogen es daher vor, den rohen Natriumessigäther, bekanntlich ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetessigäther, mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln. Die Einwirkung ist bereits bei schwacher Erwärmung eine sehr lebhafte. Das feste dunkelbraune Produkt ward abfiltrirt

¹⁾ Da ich genöthigt bin meine Arbeiten während einiger Zeit zu unterbrechen, so wird zunächst Hr. Hellon diese Versuche weiterführen. Oppenheim.