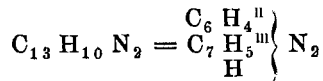


	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	73.58	73.81
Wasserstoff	5.66	6.14.

Es war also die Nitrogruppe einfach in die Amidogruppe übergegangen, ohne dass die Benzoylgruppe afficirt worden wäre. Concentrirte Schwefelsäure regenerirt aus der Verbindung Benzoësäure, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung eines Salzes oder einer Sulfo-säure des Phenylendiamins.

Mangel an Zeit hat mich verhindert zu untersuchen, ob andere kräftigere Reduotionsmittel, Zinn und Salzsäure z. B., im Stande sind die Reduction weiterzuführen und die Bildung einer sauerstofffreien Base



zu veranlassen, wie dies den HH. Hübner und Retschy bei der vollendeten Reduction des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Benzanilid entstandenen Körpers gelungen ist.

146. Wm. G. Mixer aus New Haven (Conn. U. S.): Zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natrium-Essigäthers.

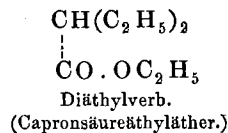
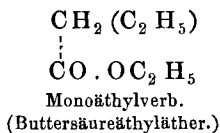
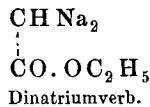
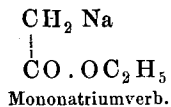
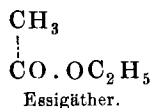
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXCI.)

Trotz der bahnbrechenden Untersuchungen, welche einerseits von Hrn. Geuther, andererseits von den HH. Duppa und Frankland über diese Klasse von Verbindungen ausgeführt worden sind, haben sich die Ansichten der Chemiker, hinsichtlich der Interpretation der beobachteten Erscheinungen noch keineswegs in befriedigender Weise geeinigt.

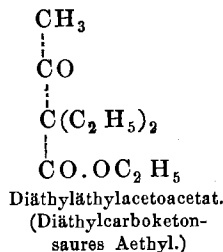
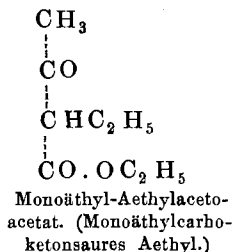
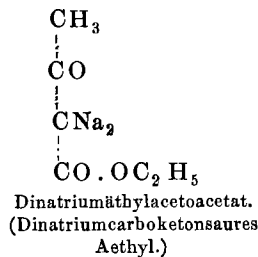
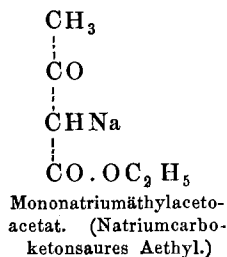
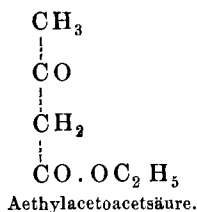
Unter diesen Umständen schien es erwünscht, durch Wiederholung der Versuche in anderen Reihen neues Material für die Klärung der Frage zu gewinnen. Zu diesem Ende unternahm ich es, die Einwirkung des leicht zugänglichen Isobutyljodids auf den Natriumessigäther zu studiren. Verhältnisse nöthigen mich, früher als ich erwartet hatte, nach meinem Vaterlande zurückzukehren, so dass die Arbeit weit entfernt ist, abgeschlossen zu sein. Einige bereits festgestellte That-sachen möge mir indessen die Gesellschaft erlauben, ihr schon heute zu unterbreiten.

Der aus dem Essigäther, durch die consecutive Einwirkung von Natrium und Jodäthyl erhaltenen Verbindungen sind bekanntlich vier, von denen sich zwei direct von dem Essigäthermolecul, zwei von einem Doppelmolecul Essigäther ableiten, von welchem sich die Elemente von einem Molecul Alkohol abgespalten haben.

Monomoleculare Abkömmlinge.



Dimoleculare Abkömmlinge.



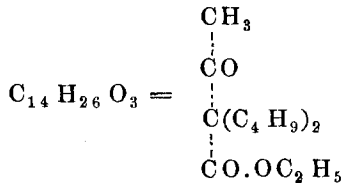
Die Ergebnisse meiner Versuche berechtigen mich, anzunehmen, dass sich bei der Einwirkung des Isobutyljodids auf Natriumessigäther in der That die vier den genannten Aethylverbindungen entsprechenden Isobutylderivate bilden, allein theilweise, weil ich nicht in hinreichend grossem Maassstabe gearbeitet habe, theilweise auch wegen Mangel an Zeit und Uebung ist es mir bisher nur gelungen, die den letztangeführten dimolecularen Abkömmlingen, dem Mono- und Diäthyl-Aethylacetoacetat entsprechenden Butylverbindungen unzweifelhaft nachzuweisen.

Bei der Darstellung des Natriumessigäthers wurde genau das von Frankland und Duppa angegebene Verfahren eingehalten. Der Essigäther durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreit und mit Chlorcalcium getrocknet, siedete zwischen 74 und 76°. Die Sättigung mit Natrium erfolgte im Oelbade bei 130°; es wurden auf je 1 At.

Natrium 1.6 Mol. Essigäther verwendet. Das Isobutyljodid (in dem aufgenommenen Natrium äquivalenter Menge) wurde durch einen Rückflusskühler eingegossen; im Anfange war die Wirkung sehr heftig, indem ein Gas entwich, welches den Geruch des Butylens besass und durch Brom geleitet eine farblose, zwischen 150—200° siedende, Flüssigkeit lieferte. Nach zehnstündigem Kochen war alles Isobutyljodid zersetzt. Das Product wurde nun mit Wasser behandelt, das gebildete Oel ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen.

Aus der zwischen 130° und 260° siedenden Flüssigkeit wurden zunächst niedrig- und hochsiedende Producte abgespalten, und aus letzteren schliesslich durch fleissiges Fractioniren eine Verbindung gewonnen, welche ziemlich constant zwischen 250° und 253° siedete.

Durch die Analyse ergab sich diese Verbindung unzweideutig als dibutylirtes Aethylacetoacetat



zu erkennen.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₄	168	69.42	68.99	69.19
H ₂₆	26	10.74	10.66	10.82
O ₃	48	19.84	—	—
	242	100.00.		

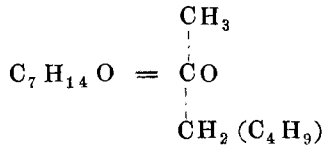
Die angenehm riechende Verbindung hat bei 10° ein Vol.-Gewicht von 0.947; sie ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether auf. Mit rauchender Schwefelsäure bildet sie eine Sulfosäure, deren Bariumsalz leider nicht krystallisirt.

Aus den niedriger siedenden Producten ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine reine Verbindung zu gewinnen. Ich glaube aber aus den Zersetzungsproducten des Gemenges schliessen zu dürfen, dass in denselben erhebliche Quantitäten von monobutylirtem Aethylacetoacetat enthalten sind. Kocht man die zwischen 200 und 210° siedende Flüssigkeit mit Barytwasser, so bilden sich reichliche Menge von Bariumcarbonat und bei der Destillation im Dampfstrom geht eine auffallend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit über, welche schon zwischen 144 und 146° einen constanten Siedepunkt zeigt. Sie ist unlöslich in Wasser, auf welchem sie schwimmt, löst sich aber in Alkohol und Aether leicht; die Lösungen üben keine Wirkung auf Pflanzenfarben aus.

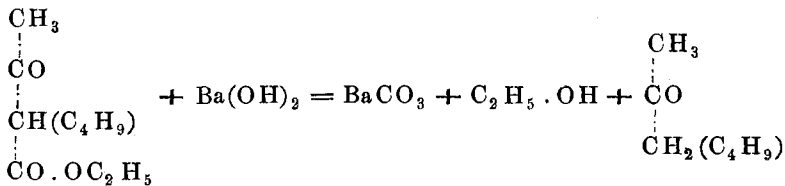
Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel
 $C_7H_{14}O$
 entsprechen

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	73.69	73.38	73.16
H ₁₄	14	12.28	12.52	12.36
O	16	14.03	—	—
	114	100.00.		

Die Verbindung lässt sich als ein isobutylirtes Aceton



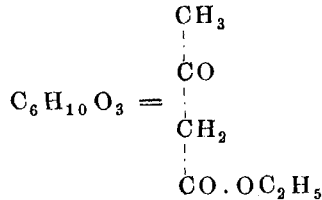
auffassen und seine Bildung aus monobutylirtem Aethylacetat würde in folgender Gleichung gegeben sein



Man kennt bereits eine ganze Reihe von Körpern, deren Zusammensetzung durch die Bruttoformel $C_7H_{14}O$ ausgedrückt wird, wie das Butyron und das Oenanthol, zu denen in neuerer Zeit das von Frankland und Duppa entdeckte Diäthylaceton und eine von Fittig bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Valeraldehyd erhaltene Verbindung hinzuge treten sind. Von dem Oenanthol, Diäthylaceton und dem aus Valeraldehyd entstehenden Keton, welche beziehungsweise bei 152°, 158 und 164° sieden, unterscheidet sich die Butylverbindung hinreichend durch ihren Siedepunkt; letzterer (144 bis 146°) fällt allerdings nahe mit dem des Butyrons (144°) zusammen, allein wenn man die Ergebnisse in Erwägung zieht, welche Frankland und Duppa in den analogen Reactionen mit Aethyljodid erhalten haben, so behält die oben ausgesprochene Ansicht, dass hier ein isobutylirtes Aceton vorliege, gleichwohl ihre Wahrscheinlichkeit.

Im Anschluss an diese Bemerkungen mag noch eine Beobachtung über die Einwirkung des Acetylchlorids auf Natriumessigäther hier Platz finden. Die Reaction ist eine lebhaftere; das Reactionsproduct liefert erst, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist, ein Destil-

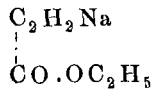
lat. Durch Fractioniren wurden aus demselben beträchtliche Mengen einer zwischen 179 und 182° übergehenden Flüssigkeit gewonnen, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der von Geuther ¹⁾ entdeckten Aethyldiacetsäure, (Aethylacetoacetsäure) besitzt. Der Formel



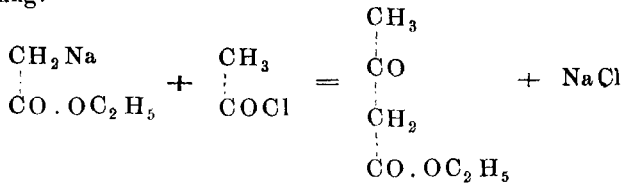
entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₆	82	55,39	54,95	55,08
H ₁₀	10	7,69	7,83	8,01
O ₃	48	36,92	—	—
	130	100,00.		

Nimmt man mit Frankland und Duppa in dem Producte der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther ein Natriumsalz

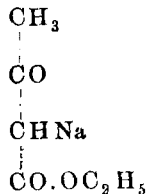


an, so lässt sich die Bildung der Verbindung einfach durch die Gleichung:



erklären.

Hr. Geuther erhielt den Körper durch die Einwirkung von Salzsäure auf den Natriumessigäther und leitete sie natürlich von der dimolecularen Verbindung



¹⁾ Geuther, Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft. II, 327.

ab, welche er als das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther auffasst. Interpretirt man die Einwirkung des Acetylchlorids im Sinne dieser Auffassung, so müsste in erster Linie ein der obigen Natriumverbindung entsprechendes Acetylderivat entstehen, welches sich in zweiter Linie mit den Elementen des Wassers umsetzen würde in Essigsäure und Aethyldiacetsäure. Das Acetylchlorid wirkte also in letzter Instanz wie Salzsäure. Ist dem aber so, so könnte man denken, dass andere Säurechloride ein ähnliches Ergebniss liefern würden.

Ich habe zu dem Ende das Benzoylchlorid auf Natriumessigäther einwirken lassen, allein, obwohl ich den Versuch in erheblich grossem Maassstabe angestellt habe, so liess sich doch aus dem offenbar sehr complexen Reactionsproducte, welches eine erhebliche Menge von benzoësauren Aethyläther enthielt, keine Aethyldiacetsäure darstellen. In dem Destillat waren nur ganz geringe Mengen einer zwischen 170—190° siedenden Flüssigkeit enthalten, welche keine von den charakteristischen Eigenschaften der Aethyldiacetsäure besass.

Ich enthalte mich jeder weiteren Auseinandersetzung über die Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natriumessigäther, da diese Untersuchung noch nicht vollendet ist.

147. A. Steiner: Ueber gebromte Aether der Essigsäure.

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

Es handelte sich darum, eine grössere Menge dibromirten Methans auf eine leichte Weise darzustellen. Zu dem Zwecke schien das essigsaure Methyl, das nach der Angabe der meisten Lehrbücher¹⁾ durch die Einwirkung des Broms bei höherer Temperatur (150°) in Brommethyl, Mono- und Dibromessigsäure zerfallen soll, ein geeignetes Material abgeben zu können, indem das abgespaltene Methylbromid durch weitere Einwirkung des Broms in das Dibrommethan übergehen konnte. Es wurde daher ein Molecul des Aethers mit etwas mehr als 5 Atomen Brom unter guter Abkühlung gemischt, und in geschlossener Röhre mehrere Stunden bis 170° erhitzt. Das Reactionsproduct, das von etwas freiem Brom dunkel gefärbt ist, bildet zwei Schichten, eine obere sehr leicht bewegliche, und eine untere ölrartige. Beim Oeffnen des Rohres entweicht sehr viel HBr, zugleich verschwindet die aus Brommethyl bestehende obere Schicht, die durch die entweichende HBr fortgerissen wird. Bei der Destillation des Productes geht ausser etwas freiem Brom bis 190°, wo die Flüssigkeit zu sieden

¹⁾ Siehe z. B. Fittig, org. Chemie.