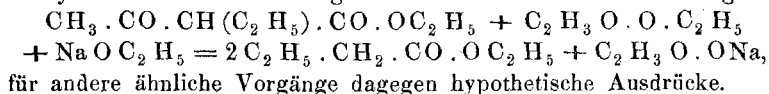


202. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 11. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

XI. Im letzten (7.) Hefte der Berichte veröffentlicht Mixer die Resultate einer im Berliner Universitäts-Laboratorium ausgeführten Untersuchung „zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natriumessigäthers.“ Da seit letztem Herbste im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine zu demselben Untersuchungskreise gehörende Reihe von Arbeiten in Ausführung begriffen ist, welche bereits in mehreren Richtungen zu nennenswerthen Ergebnissen geführt hat, so erlaube ich mir, der Gesellschaft kurzen Bericht zu erstatten.

Es ist bekannt, dass die von Frankland und Duppa gemachte und auch von mir gelegentlich der Arbeit von Noeldecke über die Reaction zwischen Essigester, Natrium und Monochloressigsäureester getheilte Annahme der Existenz eines Mono- und eines Dinatriumessigsäureesters sich nach Geuther's und theilweise auch Wanklyn's Untersuchungen nicht bestätigt hat. In dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf essigsäures Aethyl konnte neben Natriumäthylat nur Natriumacetessigsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH Na} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  aufgefunden werden. Wie durch die Einwirkung von Aethyljodür auf das Rohprodukt neben dem Aethylacetessigester auch ein Diäthylacetessigester, wie ferner die Ester der Buttersäure und Diäthylessigsäure entstehen konnten, hat Geuther zu erklären gesucht. Es ist ihm dabei faktisch gelungen, den Aethylacetessigester durch Erhitzen mit essigsäurem Aethyl und Natriumäthylat so zu spalten, dass buttersäures Aethyl entstand. Geuther giebt für den Process die Gleichung:

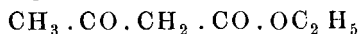


Dabei sind die verwickelten Umsetzungen der Arbeiten von Geuther, Frankland und Duppa, Noeldecke, L. Sesemann, wie neuerdings auch von Mixer noch in ein ziemliches Dunkel gehüllt. Dasselbe hat mich wiederholt gereizt, aufklärende Versuche in die Hand zu nehmen.

Ich konnte mich früher schon leicht davon überzeugen, dass die Geuther'sche Angabe, es entstehe aus Natrium und Essigäther neben Natriumäthylat nur Natracetessigester, vollkommen richtig ist. Als in neuerer Zeit eine grössere Anzahl junger, im hiesigen Universitäts-Laboratorium arbeitender Chemiker sich bereit erklärte, mich in den betreffenden Untersuchungen durch Uebnahme einzelner Parthien zu unterstützen, wurde die Frage energischer an die Hand genommen, wobei ich es mir zur persönlichen Aufgabe machte, die Vorgänge zunächst an sich auseinander zu legen und aufzuklären. Ich glaube,

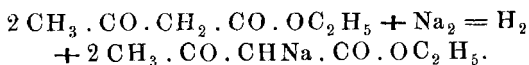
dass mir dies gegenwärtig gelungen ist und dass nunmehr die sehr interessante, aber äusserst complicirte Methode der Essigsäureestersynthesen zu einer ausserordentlich glatten, willkürlich leitbaren geworden ist, welche sich nach den verschiedensten Richtungen ausbeuten lässt und die ausgedehntesten Perspectives zur Darstellung von ein- und mehrbasischen gesättigten und ungesättigten organischen Säuren, Ketonsäuren, Oxysäuren, sowie von einfachen und Doppelketonen und ihren Derivaten bietet und in einem Maasse, wie kaum eine andere synthetische Methode in höherem Grade, ein ausserordentliches Gebiet der organischen Verbindungen beherrscht.

Die verwickelten Umsetzungen der bisher üblichen Verfahrungsweise werden sofort glatte, wenn man vom reinen Acetylessigester



ausgeht. Beim Eintragen von Natrium löst sich dieses unter Erwärmung und Entwicklung von Strömen von Wasserstoffgas auf; da indessen das Produkt bald durch Ausscheidung einer festen Verbindung steif wird, so lässt sich bei Weitem nicht ein Atom Natrium einem Moleküle des Esters incorporiren.

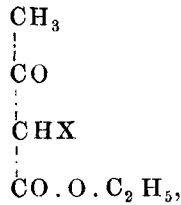
Sehr vollständig dagegen verläuft die Reaction, wenn der Acetessigsäureester mit Flüssigkeiten verdünnt wird, auf welche Natrium nicht einwirkt, z. B. mit absolut reinem Aether oder noch besser mit krystallisirbarem, über Natrium rectificirtem Benzol. Von letzterem genügen 3 Vol. auf 1 Vol. des Esters, um die Reaction beim Benzolsiedepunkt am Rückflusskühler zu vollenden. Dabei wird von 1 Mol. Acetessigester fast ganz genau ein Natriumatom — nie mehr — aufgenommen. Der Vorgang entspricht also der Gleichung:



Man wendet zweckmässig etwas mehr Natrium an und giesst, sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, die klare warme Lösung des Natracetessigesters von dem Metallüberschusse ab.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Natriumverbindung mit den von Geuther angegebenen Eigenschaften theilweise aus, beim Verdunsten des Benzols bleibt sie schneeweiss und schwach seidenglänzend zurück. Der Natriumgehalt entspricht, nach von Hrn. Dr. Conrad ausgeführten Bestimmungen, der Theorie (15.22 pCt. gegen 15.13 pCt.)

In diesen Natracetessigester lässt sich für das Metallatom jeder nicht allzu unbeständige organische Rest, dessen Halogenverbindung zur Einwirkung gebracht wird, in äquivalenter Menge einfügen, wenn das Halogen überhaupt in austauschungsfähiger Weise gebunden ist. Die so ausgeführten Synthesen sind ganz glatte und liefern direct fast chemisch reine Produkte der Formel:



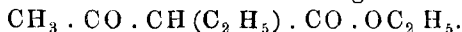
in welcher X einen einwerthigen oder den äquivalent wirkenden Theil eines mehrwerthigen organischen Restes bedeutet.

Zur ersten Constatirung dieses Vorganges wandte ich Jodäthyl an.

75 Grm.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2 \text{H}_5$  wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit dem dreifachen Volumen reinen Benzols gemischt und auf einmal 14 Grm. Natrium hinzugegeben. Die Reaction wurde bald so heftig, dass das Benzol zum Sieden kam. Als dasselbe nachliess, erwärmte ich im Wasserbade bis zum Aufhören jeder Wasserstoffentwicklung, goss die Lösung von dem sehr geringen Natriumreste ab und fügte etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl hinzu, das Erhitzen am Rückflusskühler fortsetzend. In wenigen Minuten trat Trübung ein und nun schied sich allmählig und ruhig ein fein pulvriger Bodensatz von Jodnatrium aus. Nach etwa 6 Stunden war die Einwirkung soweit wie möglich vollendet. Dem erkalteten Reactionsgemische wurde nun zur Lösung des Jodnatriums Wasser zugesetzt und mit diesem tüchtig geschüttelt. In die wässrige Lösung war — wie sich zeigte — noch eine geringe Menge von natracetessigsäurem Aethyl unverändert übergegangen.

Die abgehobene Benzolschicht wurde zunächst auf dem Wasserbade von der grössten Menge Benzol befreit und dann über freiem Feuer fractionirt. Unter  $100^\circ$  ging noch etwas Benzol über, von  $100$  bis  $180^\circ$  destillirten nur wenige Gramme Flüssigkeit, von  $180$  bis  $200^\circ$  fast Alles und es blieb ein äusserst geringer, höher siedender Rest, welcher namentlich aus Dehydracetsäure bestand.

Bei neuer Rectification verschwand der zwischen  $100$  und  $180^\circ$  übergegangene Antheil fast vollkommen in den niedriger und höher siedenden Parthien. Dreimalige Fractionirung des zwischen  $180$  und  $200^\circ$  Uebergegangenen lieferte fast Alles zwischen  $193$  und  $195^\circ$  und ich erhielt so 56 Grm. reines äthacetessigsäures Aethyl,

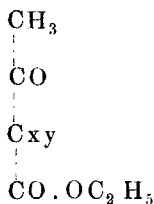


Schneller verläuft die Umsetzung zwischen Natracetessigsäureester und Jodäthyl beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen auf  $100$  bis  $120^\circ$  und namentlich auch, wenn die Natriumverbindung als trocknes, benzolfreies Pulver mit Jodäthyl zur Reaction gebracht wird.

Ganz ebenso glatt verläuft der Vorgang, wenn man — statt Aethyljodür — Benzylchlorür, Benzoylchlorür, Monochloressigester u. s. w. anwendet.

In den Produkten dieser ersten Synthese kann — aber erst jetzt — ein zweites Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden. Mit Benzol verdünnter Aethacetessigester löst wieder fast genau ein Atom Natrium auf — nie mehr. Es bildet sich dabei Naträrthacetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , welcher wieder in zunächst gleicher Weise auf organische Haloide wirkt. Ich konnte so sehr leicht mit Hülfe von Aethylbromür relativ sehr viel Diäthacetessigsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  von 208 bis 211° Siedepunkt darstellen. Nebenprodukte hatten sich auch hier nur in minimen Mengen gebildet, doch war ebenfalls wieder etwas Dehydracetsäure entstanden.

Selbstverständlich können auf diesem Wege auch zwei beliebig verschiedene organische Reste (x und y) eingeführt, also Verbindungen von der allgemeinen Formel:



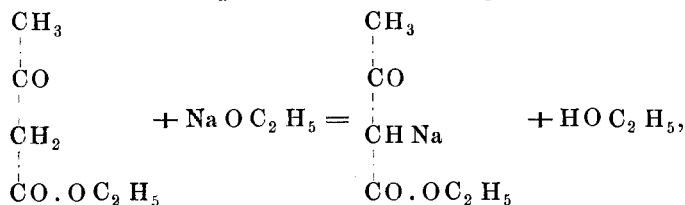
dargestellt werden.

Es kam nun weiter darauf an, zu erklären, wie in der Synthese von Frankland und Duppa durch Einwirkung von Jodäthyl auf ein Gemenge von Natracetessigester und Natriumäthylat Diäthacetessigsäureester gebildet werden kann. Geuther erklärt den Vorgang wesentlich dadurch, dass die Aethylgruppe des Natriumäthylates bei Gegenwart von essigsäurem Aethyl in den Monäthylacetessigester einwandere. Nach meinen Versuchen aber spielt das Natriumäthylat dabei eine ganz andere Rolle, es setzt sich nämlich mit Acetessigester und Aethacetessigester direct zu deren Natriumderivaten und Aethylalkohol um.

40 Grm. reiner Acetessigester wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit 22 Grm. vollkommen reinem, bei 200° im reinen Luftstrome von jeder Spur Alkohol befreitem, feingepulvertem Natriumäthylat gemengt. Sofort tritt deutliche Erwärmung ein. Unterstützt man die Reaction durch Wasserbadhitze, so destillirt eine, immer reichlicher zurücktropfende Flüssigkeit, deren Dämpfe im Kolbenhalse die constante Temperatur 78° zeigen. Als die Schnelligkeit des Zurücktropfens nicht mehr zunahm, wurde aus dem Oelbade abdestillirt. Das Thermometer im Dampf zeigte 78 — 79° constant. Da die Reaction vermuthlich nicht ganz vollendet, jedenfalls noch unverändertes Natriumäthylat zugegen war und dieses Alkohol gebunden enthalten

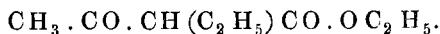
musste, so wurde schliesslich die Temperatur des Oelbades auf 170 bis 180° gebracht.

Die durch gute Kühlung condensirten Destillate wogen 14.4 Grm. Bei der Rectification begann das Sieden bei 65°, bis 70° gingen wenige Tropfen über, welche etwas Aceton enthalten. Weit aus die Hauptmasse destillirt zwischen 78 und 79° und ist absoluter Aethylalkohol. Zwei bis drei Tropfen höher Siedendes wurden im Fractionirkölbchen gelassen und wiesen sich als etwas unveränderter Acetessigester aus. Die Reaction zwischen diesem und Natriumäthylat verläuft demnach sehr glatt nach der Gleichung:

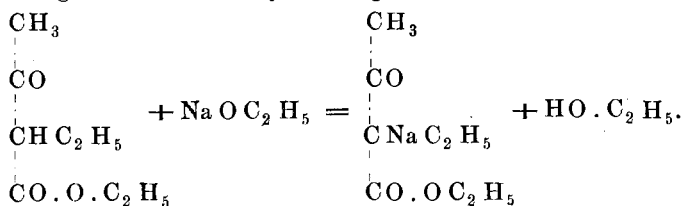


welche 14.1 Grm. Destillat erfordert.

Der feste Rückstand giebt beim Erhitzen mit Jodäthyl Jodnatrium und als Hauptprodukt Aethacetessigester



In gleicher Weise und unter denselben Erscheinungen aber reagirt Natriumäthylat auf Aethacetessigester. Fast reiner Aethylalkohol destillirt über, dem aber dem Geruche nach etwas Buttersäureester beigemischt ist, und Naträthylacetessigester bleibt im Rückstande:

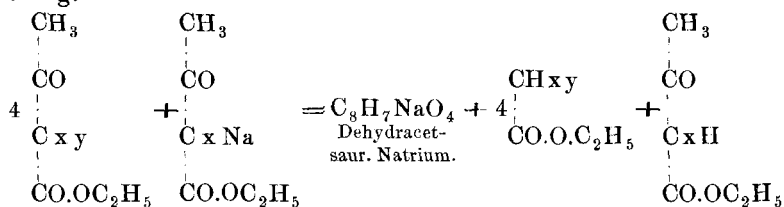


Dass in Folge dieser so leicht verlaufenden Umsetzungen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Rohprodukt der Umsetzung zwischen Essigester und Natrium aus dem zuerst gebildeten Aethacetessigester und noch vorhandenem Natriumäthylat zunächst etwas Naträthylacetessigester und daraus Diäthylacetessigester entstehen muss, liegt auf der Hand.

Es handelte sich nun im Weiteren darum, die Spaltung der Keton-säuren in Derivate der Essigsäure aufzuklären und bis zu möglichst glattem Verlaufe beherrschen zu lernen.

Geuther hat zu dieser Frage den oben erwähnten wichtigen Beitrag geliefert, indem er Aethylacetessigsäureester durch Erhitzen mit Aethylacetat und Natriumäthylat in Aethyllessigester spaltete. Die

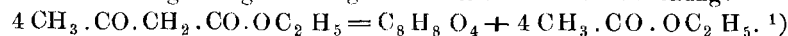
dafür gegebene, oben citirte Gleichung entspricht aber dem Vorgange jedenfalls nicht oder doch nicht ganz. Dieselbe bietet keinen Ausdruck für die stets sehr reichlich erfolgende Bildung der Dehydracetsäure in dem auch von Geuther erwähnten „dunklen harzartigen Rückstände.“ Zudem setzt sich, wie wir gesehen haben, Natriumäthylat mit Aethylacetessigester unter Bildung von Alkohol und Natrathylacetessigester um und die Spaltung verläuft, wie ich mich überzeugt habe, auch ohne Zusatz von essigsaurem Aethyl. Ich bin daher überzeugt, dass die fragliche Metamorphose im Wesentlichen auf eine Reaction zwischen den natriumfreien und natriumhaltigen Acetessigsäureestern hinausläuft, für welche mir die allgemeine Gleichung:



in welcher x und y organische Reste, oder auch Wasserstoffatome bedeuten sollen, vorläufig der beste Ausdruck zu sein scheint. Ich bin eben damit beschäftigt, diese Gleichung experimental zu prüfen und werde die Ergebnisse demnächst mittheilen.

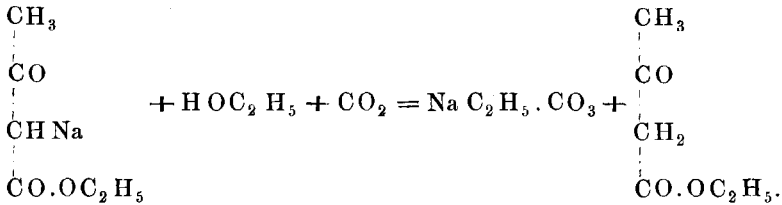
In folgenden kurzen Notizen mögen die bisherigen Resultate derjenigen Arbeiten Platz finden, welche von Assistenten und älteren Praktikanten des hiesigen Universitätslaboratoriums in gleicher Richtung ausgeführt worden, sowie auch eine Aufzählung der erst mit Beginn des Sommersemesters angefangenen Versuche angefügt sein.

XII. Hr. Dr. Conrad hat den Nachweis geliefert, dass reiner Acetessigester sich bei 3stündigem Erhitzen auf 230 bis 250° in zugeschmolzenen Glasröhren direct in essigsaures Aethyl und Dehydracetsäure spaltet. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren zeigt sich ziemlich starker Druck von CO<sub>2</sub> und wohl auch CO, was mit der Bildung brauner harziger Produkte im Zusammenhange stehen mag. Die Flüssigkeit liefert bei der Destillation sehr viel Aethylacetat, welches leicht vollkommen rein von 72° Siedepunkt erhalten wird. Dasselbe wurde zum Theil verseift und die Essigsäure als Silbersalz nachgewiesen. Aus den Rückständen wurde viel Dehydracetsäure in reinem Zustande (Schmelzpt. 106°) gewonnen. Die Zersetzung erfolgt daher grösstentheils nach der Gleichung:



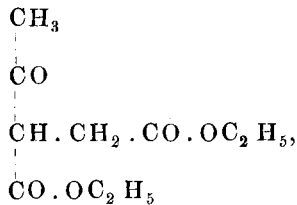
1) Aethylacetessigsäureester zerfällt schwieriger. Bei 250° ist noch keine Veränderung wahrzunehmen, dieselbe tritt aber bei 300° in analoger Richtung ein.

Die HHrn. Dr. Conrad und Dr. Goldenberg studiren gemeinschaftlich die Einwirkung des Kohlensäureanhydrides und Chlorkohlensäureesters auf Natracetessigsäureester. Wird eine alkoholische Lösung des letzteren mit trockenem Kohlensäuregas behandelt, so fällt Natriumäthylcarbonat aus und es bildet sich wieder Acetessigsäureester:



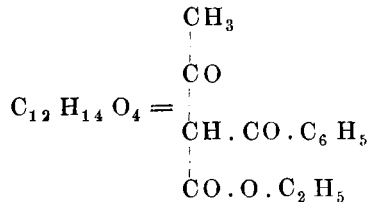
In Benzollösung dagegen verspricht die Reaction synthetischen Erfolg.

Hr. Dr. Conrad hat ausserdem durch Einwirkung von Monochloressigester den Acetobernsteinsäureester dargestellt:

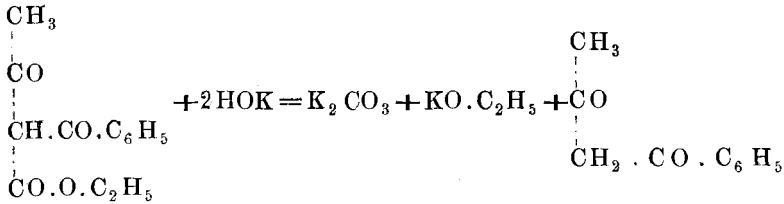


vornehmlich um das von Noeldecke entdeckte Verseifungsprodukt, die Acetopropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , näher zu untersuchen, aus ihr die  $\gamma$ Oxyvaleriansäure und durch trockne Destillation eine normale Angelicasäure zu gewinnen.

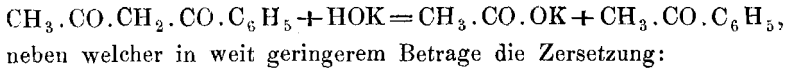
XIII. Hr. Julius Bonn  zersetzte Natracetessigester mit 1 Mol. Benzoylchlorür. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels (Aether) ein Oel, welches nach längerem Verweilen im Vacuum constant der Formel:



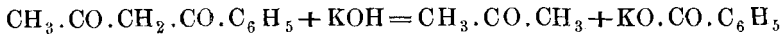
entsprechende analytische Werthe ergibt, also Benzoylacetessigs ureester ist. Dasselbe ist nicht unverändert destillirbar, sondern liefert Benzoesäure-Aethylester neben viel Dehydracetsäure enthaltenden Schmierem. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilösung scheidet sich kohlen-saures Salz ab. Dabei entsteht indessen nicht das nach der Gleichung:



zu erwartende Doppelketon Malonyl-Methyl-Phenyl, sondern dasselbe wird ebenfalls durch Kali zersetzt und zwar vorwiegend nach der Gleichung:

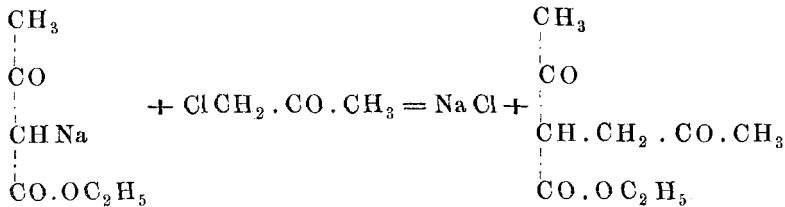


neben welcher in weit geringerem Betrage die Zersetzung:



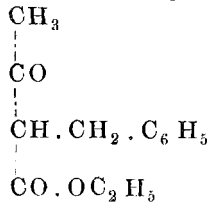
verläuft. Es resultirt demnach viel essigsäures und wenig benzoesäures Salz, wenig Aceton und viel Methyl-Phenyl-Keton, welches sehr leicht in ausgezeichneter Reinheit (Schmelzpunkt  $14^\circ$ , Siedepunkt  $198^\circ$ ) gewonnen wird.

Das benzoylacetessigsäure Aethyl wird von Hrn. Bonn e auch in seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff untersucht und gleichzeitig ist derselbe beschäftigt, die synthetische Gleichung:

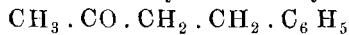


auszuführen, namentlich um von dem Produkte aus zu dem wahrscheinlich beständigeren Doppelketon Succinyl-Dimethyl zu gelangen.

XIV. Hr. L. Ehrlich hat aus reinem Benzylchlor r und Natriacetessigs ureester den Benzylacetessigester:



direct rein gewonnen und aus diesem durch Zersetzen mit Alkali das constant bei  $235^\circ$  siedende Methyl-Phen thyl-Keton

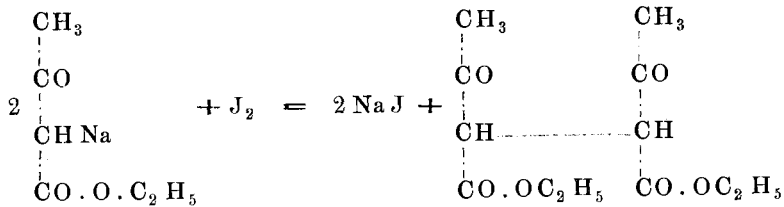


dargestellt. Beide Produkte werden weiter auf ihre Metamorphosen untersucht.

Begonnen sind ferner folgende Arbeiten:

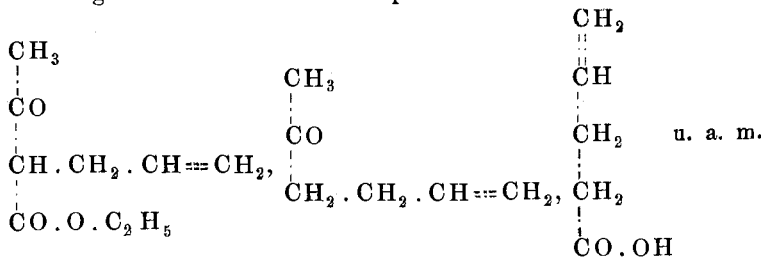


Hr. Dr. Ruegheimer ist mit der Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Jod auf Natracetessigester beschäftigt. Ein früher von mir angestellter Versuch zeigte, dass sich dabei unter Abscheidung von Jodnatrium ein nicht flüchtiges Öl bildet, welches wahrscheinlich Diacetbernsteinsäureester:



ist. Es soll versucht werden, daraus Succinyldimethyl und eine Dioxäthylbernsteinsäure zu gewinnen.

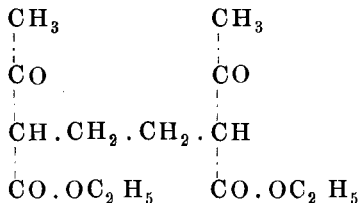
Hr. F. Zeidler studirt die Einwirkung des Allyljodürs auf Natracetessigester. Es stehen die Körper:



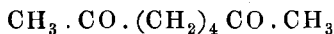
in deutlicher Aussicht.

Hr. R. Saur stellt aus Naträthylacetessigester und Methyljodür den Methyläthylacetessigester dar, um daraus namentlich die noch fehlende vierte Valeriansäure, Methyläthyllessigsäure, zu gewinnen und wird auch zu analogen Hexylsäuren zu gelangen suchen.

Hr. C. Wolff versucht mit Anwendung von Aethylendibromür:



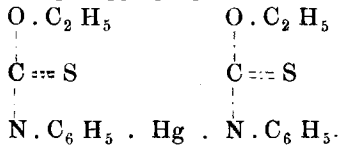
darzustellen, vorzugsweise um das Doppelketon



zu erreichen.

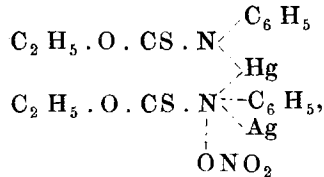
Reactionen mit  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$ ,  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}$  werden demnächst begonnen, und soll auch der Versuch gemacht werden, gejodete Benzolderivate zur Einwirkung zu bringen.

XV. Hr. St. Stephanowitz hat Quecksilberphenylxanthogenamid dargestellt. Eine alkoholische Lösung des Phenylxanthogenamides sättigt sich bei gelindem Erwärmen leicht mit allmählig zugesetztem Quecksilberoxyd. Beim Erkalten scheidet sich die Quecksilberverbindung krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in prachtvollen farblosen, allseitig gut ausgebildeten Tafeln von vollkommener Durchsichtigkeit und lebhaftem Glasglanze rein erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{18}H_{20}S_2O_2Hg$  oder:



Die Krystalle schmelzen bei  $78^{\circ}$  und erstarren zu einem durchsichtigen Glase. Etwas höher erhitzt, schwärzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Silbernitrat entsteht ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher nach sehr genau stimmenden Silberbestimmungen beide Komponenten nach gleichen Molekülen enthält:



das Quecksilberphenylxanthogenamidsilbernitrat. Hr. Stephanowitz ist mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt und wird auch analoge Körper zu gewinnen suchen.

### 203. Paul Jannasch: Ueber eine neue Darstellungsweise des Durolo.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Im Anschluss an die Synthese des krystallisirten Xylol (Annal. Chem. Pharm. 171, 79) unternahm ich in letzter Zeit eine Methylierung des daraus gewonnenen krystallisirten Monobromxylol. Nur der Sicherheit und Vollständigkeit wegen wurde zugleich noch einmal die Darstellung des Durolo aus reinem, mehrmals umkrystallisirten und constant bei  $72^{\circ}$  schmelzenden Monobrompseudocumol wiederholt und damit jeder Zweifel über den wahren Ursprung dieses Kohlenwasserstoffs beseitigt. Leider stellte sich auch hierbei, wie schon bei früheren Darstellungen heraus, dass die auf diesem Wege erhaltenen Quan-