

Chlor wirkt auf die wässrige oder alkoholische Lösung der Oxyvitinsäure oxydirend ein, indem wiederum Hydroxybenzoëssäure entsteht. Um diese Einwirkung zu vermeiden, wurde nach Lösungsmitteln gesucht, welche unter dem Einflusse des Chlors nicht oxydirend wirken können. Da Chloroform wenig von der Säure löst, verfiel man auf Trichloressigsäure. Das Produkt der Chlorirung konnte jedoch jetzt nur als undefinirbare harzartige Masse gewonnen werden. Die Einwirkung des Broms auf Oxyvitinsäure verlief in ganz analoger Weise.

### 289. Dieselben: Ueber einen neuen Aether der Acetessigsäure und über Oxyvitinsäurebildung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Obleich Natriumäthylat für die Bildung der Oxyvitinsäure als nothwendig gemeinsam mit Precht<sup>1)</sup> von Einem von uns dargethan und dasselbe als Natriumträger erkannt worden ist, welches einem Molekül Natriumacetessigäther, ein zweites Molekül Natrium zuführt, nachdem das erste durch Chloroform daraus entfernt worden ist, so blieb doch noch der directe Beweis dafür zu liefern übrig, dass das Aethyl selbst bei der Oxyvitinsäurebildung nicht verwendet wird.

Um diesen Beweis zu führen, nahmen wir zunächst Essigäther anderer Reihen in Untersuchung. Essigsäures Methyl, essigsäures Isobutyl und essigsäures Amyl mit Natrium und Chloroform behandelt lieferten uns sämmtlich Oxyvitinsäure und nicht höhere Homologe derselben, wie es hätte stattfinden müssen, wenn das Radikal des Alkoholats, welches bei der Reaction entsteht, in die Synthese der Säure eintritt.

Dennoch konnte diesem Beweise ein Einwurf gemacht werden. Dass bei der Einwirkung des Natriums auf Essigäther kein Wasserstoff frei wird, ist nämlich dadurch erklärt worden, dass eine Acetylgruppe in Oxäthyl verwandelt wird. Somit hätte auch bei der eben beschriebenen Synthese Natriumalkoholat anwesend sein können.

Da die Aethylgruppe des Acetessigäthers nicht so leicht in den Verdacht gerathen kann, bei der Synthese der Oxyvitinsäure mitzuwirken, wurde nunmehr reiner Acetessigäther mit Natrium behandelt, dann mit Natriumamylat und mit Chloroform versetzt und erhitzt. Das Reactionsprodukt mit Natron verseift und mit Salzsäure gefällt erwies

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, S. 321 ff.

sich nach weiterer Reinigung wiederum als Oxyvitinsäure. Auch der letzte Zweifel ward endlich durch folgende Versuche beseitigt.

Es ward das bisher noch nicht beschriebene acetessigsäure Isobutyl aus essigsäurem Isobutyl in ähnlicher Weise dargestellt wie es früher für acetessigsäures Aethyl mitgetheilt worden ist<sup>1)</sup>. Dasselbe ist eine wasserhelle, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.979 bei 0°, 0.932 bei 23°. Der Siedepunkt liegt zwischen 202° und 206°, vermuthlich bei 203°, und lässt sich deshalb nicht völlig genau bestimmen, weil bei jeder Destillation unter Bildung von Dehydracetsäure Zersetzung eintritt.

Dieser Aether löst Natrium lebhaft auf. Das Einwirkungsprodukt ward mit Natriumisobutylat  $C_4H_9ONa$  und mit Chloral gemengt. Das Produkt in angegebener Weise behandelt erwies sich durch Analyse (und Reactionen) als völlig reine Oxyvitinsäure. Unmöglich also, dass das Alkoholradikal (Isobutyl oder Aethyl) bei der Oxyvitinsäurebildung eine Rolle spielt. Auch für die Dehydracetsäurebildung ist beiläufig durch diese Versuche derselbo Beweis geliefert.

Während nun diese Untersuchung aufs Neue darthut, dass die Einwirkung von Natrium und Chloroform auf reinen Acetessigäther Oxyvitinsäure nicht liefert und weshalb dem so ist, müssen wir leider constatiren, dass die Hoffnung, aus ihm ohne Alkohol eine neue, gut definirte Substanz (eine dreibasische Säure) zu gewinnen, nicht in Erfüllung gegangen ist. Es entsteht hierdurch, wie sehr vielfach abgeänderte Versuche darthun, nur eine syrupartige Masse, welche weder durch Verseifung, oder Ueberführung in Salze, durch Destillation mit Wasserdämpfen oder für sich in einen für die Analyse geeigneten Zustand übergeführt werden konnte. Durch einen leicht erklärbaren bedauerlichen Zufall war bei einem vorläufigen Versuch dem Reactionsprodukt früher essigsäures Natron beigemischt und ihm ein krystallinisches Aussehen ertheilt, und so Vermuthungen genährt worden, die sich später als Täuschungen ergaben. Auch wenn statt des Chloroforms Chloral oder Trichloressigäther oder Phenylchloroform auf reinen Natriumacetessigäther einwirken, ist das Resultat kein günstigeres. Phenylchloroform liefert auch mit dem Einwirkungsprodukt des Natriums auf Essigäther kein leicht fassbares Produkt.

<sup>1)</sup> Ebend. IX, S. 318 ff.