

372. M. Ceresole: Ueber die Acetessigsäuren.

(Eingegangen am 27. Juli.)

Obwohl wenige Verbindungen in gleich mannichfaltiger und eingehender Weise untersucht worden sind, als der Acetessigester und seine Homologen, so kannte man doch bisher merkwürdigerweise die denselben zu Grunde liegenden Säuren nicht. Zahlreiche Forscher, unter diesen am gründlichsten Wislicenus im Laufe seiner berühmten Untersuchungen, haben die Spaltungsprodukte dieser Ester unter dem Einflusse von Alkalien studirt, und als solche Ketone, Essigsäure und deren Homologen, Kohlensäure und Alkohol aufgefunden. Niemals aber begegneten sie derjenigen Säure, von welcher der untersuchte Ester sich direkt ableitet. Die grosse Zersetzbarkeit dieser Säuren, welche, wenn sie überhaupt existirten, offenbar mit äusserster Leichtigkeit in Kohlensäure und Acetone zerfallen mussten, liess die Auffindung und Isolirung derselben interessant erscheinen, und nachdem es mir kürzlich gelungen war¹⁾, durch Verseifung des Acetessigesters in der Kälte mit verdünnter Kalilauge, die Acetessigsäure, $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2\text{---COOH}$, zu erhalten, habe ich diese selbst, sowie einige ihrer Homologen näher untersucht.

Als beste Darstellungsmethode für die verschiedenen Acetessigsäuren hat sich folgende ergeben, nach welcher sowohl Acetessigsäure als auch Mono- und Dimethyl-, und Benzylacetessigsäure dargestellt wurden:

Der Aethylester der zu erhaltenden Säure wird mit etwas mehr als einem Molekül Kali in 2 $\frac{1}{2}$ procentiger wässriger Lösung versetzt und bis zur Lösung geschüttelt, was je nach der Natur des Esters kürzere oder längere Zeit in Anspruch nimmt. Acetessigester z. B. löst sich fast augenblicklich, beim Benzylacetessigester hingegen ist anhaltendes Schütteln erforderlich.

Ein zu langes Stehen des Esters mit der Kalilauge schadet übrigens nicht, da verdünnte Lösungen der acetessigsäuren Alkalien nur sehr langsam in Alkalicarbonat und Keton zerfallen, und somit, wenn einmal die Verseifung des Esters stattgefunden hat, in der Kälte nur wenig des gebildeten acetessigsäuren Alkalis sich zersetzt.

Hat nun die alkalische Lösung des Esters lange genug gestanden, (wenigstens 24 Stunden), so wird sie mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether wird vorsichtig abgedunstet und die hinterbleibende Mischung der neuen Säure und des unveränderten Esters mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, wobei die Säure als Baryumsalz in Lösung geht, der Ester aber zurückbleibt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1326.

Die Baryumsalzlösung wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von gelöstem Ester befreit. Aus der nun reinen Lösung des Baryumsalzes lässt sich letzteres durch möglichst rasches Eintrocknen über Schwefelsäure zuerst im Vacuum und zuletzt bei gewöhnlichem Drucke erhalten, wobei es sich allerdings schon theilweise in Baryumcarbonat und Keton spaltet.

Die freien Säuren wurden erhalten durch Zersetzung der Baryumsalze mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether, Abdunsten desselben und Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke.

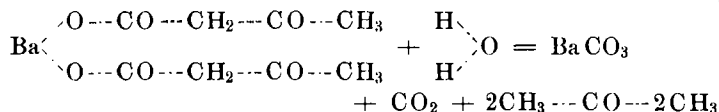
Versuche, den Acetessigester und seine Homologen durch concentrirte Kalilauge (2 Kali auf 3 Wasser) zu verseifen, ergaben eher ungünstigere Resultate.

Die auf die eben angegebene Weise dargestellten Verbindungen mögen nun hier beschrieben werden.

Acetessigsäure.

Betreffs der Acetessigsäure habe ich meiner ersten Mittheilung nur wenig beizufügen. Das Silber- und das Kupfersalz sind noch unbeständiger als das Barymsalz. Letzteres ist sehr zerfliesslich, in verdünnter Lösung sehr haltbar. Beim Verdunsten seiner Lösung, sei es in vacuo, sei es unter gewöhnlichem Drucke, erleidet es eine partielle Zersetzung in Aceton, Baryumcarbonat und Kohlensäure. Das getrocknete Salz enthielt in Folge dessen auch Baryumcarbonat und konnte daher nicht direkt analysirt werden. Dennoch war es möglich, es auf 2 Arten als acetessigsaures Baryum zu charakterisiren, denn:

I. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es leicht nach der Gleichung:



d. h. auf 1 Molekül entweichender Kohlensäure sollte 1 Molekül Baryumcarbonat gebildet werden. Der Versuch gab in der That dieses Verhältniss. Es wurde nämlich gefunden:

Baryumcarbonat (als Sulfat gewogen) = 0.5156 g
[Gefundenes Sulfat: 0.6098]

Freie Kohlensäure = 0.1176 g

Demnach kam auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	0.98	1.00 Mol.

Der Versuch wurde in der Art vorgenommen, dass die Lösung des Baryumsalzes im kohlensäurefreien Luftstrome am Rückflusskühler 3 Stunden gekocht wurde. Die entweichende Kohlensäure passirte mit der Luft erst einen mit Schwefelsäure gefüllten (ungewogenen)

Kaliapparat, in welchem mitgerissene Wasser- und Acetondämpfe zurückgehalten wurden, und wurde dann in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert.

Das ausgeschiedene Baryumcarbonat wurde im Kolben selbst direkt in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt.

II. Eine Baryumbestimmung der lufttrockenen, aber durch Baryumcarbonat verunreinigten Substanz wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Eine abgewogene Menge wurde in Wasser gelöst, das suspendirte Baryumcarbonat mittelst eines Ueberschusses von Halbnormalsalzsäure gelöst, und mit Halbnormalsoda zurücktitrirt, bis eben eine bleibende Trübung von wieder ausgeschiedenem Baryumcarbonat eintrat. So liess sich das beigemengte Baryumcarbonat annähernd bestimmen. Alsdann wurde mit Schwefelsäure gefällt, das Gesamtbaryum als Sulfat gewogen und das Carbonat in Abzug gebracht.

Der Baryumgehalt des acetessigsäuren Baryums wurde auf diesem Wege entsprechend der Formel $\text{Ba}(\text{CO}_2\text{---CH}_2\text{---CO---CH}_3) + \text{H}_2\text{O}$ gefunden:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ba	37.8	37.9	37.8 pCt.

Da es aber unmöglich ist, in dem vorliegenden Salze den Wassergehalt direkt zu bestimmen, so hat dieses Resultat an sich keine absolute Beweiskraft, gewinnt aber immerhin einigen Werth durch die weiter unten angeführte Baryumbestimmung im dimethylacetessigsäuren Baryum, welche nach derselben Methode ausgeführt einen Baryumgehalt ergibt, welcher auf das wasserfreie Salz stimmt.

Bei der

Trocknen Destillation

liefert acetessigsäures Baryum: Aceton, welches sowohl an dem Geruch als auch am Siedepunkte, der genau bei 56° lag, erkannt wurde. Daneben entsteht ohne Schwärzung Baryumcarbonat.

Wie schon mitgetheilt, ist die freie Acetessigsäure eine hygroskopische sehr saure Flüssigkeit, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt und beim Erwärmen schon unter 100° stürmisch in Kohlensäure und Aceton zerfällt. Die freie Säure sowie ihre Salze färben sich mit Eisenchloridlösung rothviolett.

Da bekanntlich Körper, welche mehrere Methylgruppen im Molekül enthalten, im allgemeinen grössere Krystallisationsfähigkeit besitzen als analoge Körper, die frei oder ärmer an Methylgruppen sind, so war zu erwarten, dass vielleicht Mono- und Dimethylacetessigsäure sowie deren Salze krystallisiren würden und in Folge dessen analysen-

rein zu erhalten wären. Dies hat sich, wenigstens für die Dimethylacetessigsäure, bestätigt.

Monomethylacetessigsäure.

Monomethylacetessigsäure, aus Monomethylacetessigester nach der anfangs angegebenen Methode bereitet, ist in ihren Eigenschaften der Acetessigsäure ganz ähnlich: dickflüssig, stark sauer, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Sie zersetzt sich beim Erwärmen in Kohlensäure und Aethylmethylketon.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich, giebt mit Silbernitrat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung.

Eine Spaltung desselben durch Kochen mit Wasser wurde, genau wie mit dem acetessigsauren Baryum, ausgeführt und ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

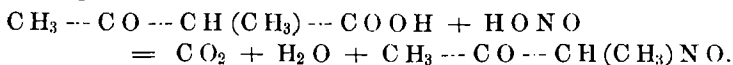
	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.008	1.00 Mol.

Die trockene Destillation des Baryumsalzes

lieferte, wie zu erwarten, Aethylmethylketon, das bei 79—82° (statt bei 81°) kochte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylacetessigsäure.

Ich habe (l. c.) angegeben, dass acetessigsaures Baryum mit salpetriger Säure behandelt, glatt Nitrosoacetone liefert. Dementsprechend giebt methylacetessigsaures Baryum bei derselben Behandlung Nitrosomethylacetone, welches sofort rein und vom richtigen Schmelzpunkte 74° erhalten wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Dimethylacetessigsäure.

Wie erwartet wurde, krystallisirt die Dimethylacetessigsäure sowie auch deren Baryumsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet bildet sie farblose, wohlausgebildete Krystalle von erfrischendem und zugleich saurem Geruche, die aber in fortwährender Zersetzung zu Kohlensäure und Isopropylmethylketon begriffen und dazu so eminent hygroskopisch sind, dass sie sich auf keine Weise von einem Gefäss in ein anderes bringen lassen, ohne schon vorher grossentheils zerflossen zu sein. Es musste daher auch hier von der direkten Analyse Abstand genommen werden, die dann aber beim Baryumsalz gelang.

In ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die Dimethylacetessigsäure mit den beiden zuvor beschriebenen Säuren überein.

Das Baryumsalz krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure und ist etwas beständiger als acetessigsäures und monomethylacetessigsäures Baryum. Es ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, mit Eisenchlorid giebt es in concentrirter Lösung einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Die verdünnte Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung ohne Trübung, mit mehr Reagens eine schmutzig violette und schliesslich eine dunkelbraungelbe Färbung. Mit Silbernitrat entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen wird Silber ausgeschieden. Mit salpetriger Säure entsteht kein Dimethylnitrosoacetone, sondern neben unveränderter Dimethylacetessigsäure erhält man in ganz geringer Menge eine stickstofffreie Säure, die näher untersucht werden soll.

Die

Trockne Destillation

des noch etwas feuchten Salzes lieferte Methylisopropylketon vom richtigen Siedepunkt 92°.

Auch von diesem Salze wurde eine Spaltung durch Kochen mit Wasser vorgenommen. Es sollte dabei, wie bei den schon beschriebenen Spaltungen, 1 Molekül Kohlensäure auf 1 Molekül Baryumcarbonat gebildet werden.

Der Versuch ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.02	1.00 Mol.

Eine Baryumbestimmung wurde in dem mit Baryumcarbonat verunreinigten Salze auf dieselbe Weise wie beim acetessigsäuren Baryum ausgeführt und ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{CO}_2 \cdots \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3)_2$
Ba	34.03	34.35 pCt.

Benzylacetessigsäure.

Schliesslich wurde noch Benzylacetessigester der Verseifung unterworfen. Die erhaltene Benzylacetessigsäure bildet ein stark saures, aromatisch riechendes Oel, das sich in Wasser nur schwer löst und beim Erwärmen unter Entweichen von Kohlensäure und Bildung von Benzylacetone zersetzt wird.

Das Baryumsalz ist in Wasser löslich, nicht hygroskopisch und zersetzt sich beim Eindunsten seiner Lösungen partiell unter Bildung von Baryumcarbonat. Beim Kochen mit Wasser war die Bildung von 1 Molekül Kohlensäure und 1 Molekül Baryumcarbonat zu erwarten. Der Versuch ergab auf 1 Molekül Kohlensäure:

	Gefunden	Berechnet
Baryumcarbonat	1.05	1.00 Mol.

Die Trockne Destillation des Baryumsalzes

lieferte, wie zu erwarten, ein bei 225—230° (uncorr.) siedendes Oel. Benzylacetone siedet bei 235°.

Concentrirte Lösungen des Baryumsalzes geben mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der bei längerem Stehen am Tageslicht sich dunkel färbt und in Wasser gerade so löslich ist, dass er beim Waschen völlig in Lösung ging. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich beim Kochen und beim Eindampfen unter Silberabscheidung.

Mit Eisenchlorid giebt benzylacetessigsäures Baryum einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag, während Benzylacetessigeste mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine intensiv blauviolette Färbung hervorbringt.

Mit salpetriger Säure liefert das Salz einen krystallisirten Körper vom Schmelzpunkt 80—81°. Dieser erwies sich als das bisher noch unbekannte Nitrosobenzylacetone, denn die Analyse ergab:

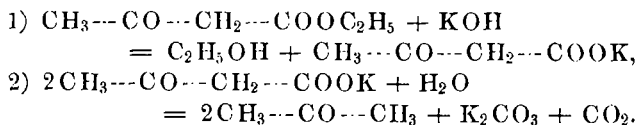
	Gefunden	Berechnet
C	67.57	67.80 pCt.
H	6.68	6.21 »

Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die, unter theilweiser Zersetzung, sublimirbar sind.

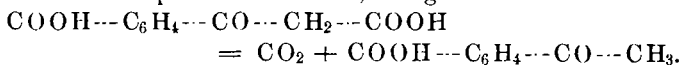
Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich also, dass wässrige Alkalien auf Acetessigeste und dessen Homologen in der Kälte glatt verseifend einwirken. Ketonspaltung, wenn sie überhaupt schon in diesem Momente auftritt, findet jedenfalls nur in geringem Maasse statt, denn irgendwie erhebliche Mengen entstandenen Acetons würden sich am Geruche leicht erkennen lassen. Acetongeruch konnte aber nicht wahrgenommen werden. Säurespaltung findet neben der Verseifung gar nicht statt, da sonst die dargestellten Baryumsalze der Acetessigsäuren essigsäures Baryum und dessen Homologen hätten enthalten müssen; dies war indessen nicht der Fall, denn es wäre dann nicht das richtige Verhältniss zwischen Kohlensäure und Baryumcarbonat bei der Spaltung durch Kochen gefunden worden, die Baryumbestimmungen in den Salzen hätten einen zu hohen Baryumgehalt ergeben und schliesslich wäre in der freien Acetessigsäure sowie in deren Homologen die Beimengung freier Fettsäuren durch den Geruch unschwer zu erkennen gewesen.

Vorstehende Untersuchung erlaubt noch den weiteren Schluss zu ziehen, dass die Kohlensäureketonabspaltung des Acetessigesters in 2 Phasen verläuft, von denen die erste in der Bildung von Alkohol und acetessigsäurem Alkali besteht, die zweite in der so leicht statt-

findenden Spaltung der letzteren mit Hilfe eines Moleküls Wasser, in Kohlensäure, Alkalicarbonat und Aceton.



Die hervorragendste Eigenschaft der beschriebenen Acetessigsäuren in freiem Zustand und in Form ihrer Salze ist wohl deren grosse Unbeständigkeit. Hierin stimmen sie überein mit einer andern Keton-säure: der von Gabriel und Michael dargestellten Benzoylessig-orthocarbonsäure, $\text{COOH---C}_6\text{H}_4\text{---CO---CH}_2\text{---COOH}$ ¹⁾, welche mit Leichtigkeit unter Abgabe von Kohlensäure in das ihr entsprechende Aceton: die Acetophenoncarbonsäure, übergeht:



Aber nicht nur bezüglich ihrer Zersetzlichkeit stehen die Acetessigsäuren der Benzoylessigorthocarbonsäure nahe, sondern auch in ihrer Constitution haben sie mit derselben Eines gemein: dass nämlich in ihnen, sowie in dieser, Carboxyl und Carbonyl durch bloss ein Methylen oder ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt sind.

Die Unbeständigkeit der Acetessigsäuren bestätigt daher eine Regel, welche von Gabriel und Michael ²⁾ schon angedeutet worden ist, und welche ich folgendermaassen präcisiren möchte: Ketonsäuren sind unbeständig, wenn in ihnen Carbonyl von Carboxyl durch ein Methylen oder durch ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt ist (Acetessigsäuren, Benzoylessigorthocarbonsäure); beständig aber sind solche Ketonsäuren, in welchen Carbonyl und Carboxyl durch mehrere Methylengruppen (Lävulinsäure) durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest (Benzoylbenzoësäuren) oder aber auch gar nicht getrennt sind. (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure). Gemäss dieser Regel zeigen die beiden Isomeren, Lävulinsäure und Methylacetessigsäure, ein total verschiedenes Verhalten; erstere destillirt und bildet beständige Salze, die letztere, sowie ihre Salze, zerfällt schon unter 100° in Kohlensäure und Methylaceton.

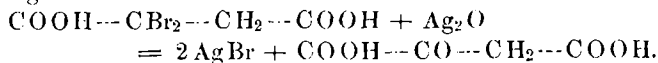
Ein weiterer eclatanter Beweis für die Richtigkeit dieser Regel ergibt sich aus dem von Beilstein und Wiegand neulich ³⁾ ver-

¹⁾ Diese Berichte X, 1553.

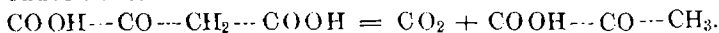
²⁾ Diese Berichte XI, 1014.

³⁾ Diese Berichte XV, 1499.

geblich angestellten Versuch, durch Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure Oxalylessigsäure darzustellen, nach der Gleichung:



Offenbar bildet sich anfangs diese Säure, welche aber, mit dem Verhalten der Acetessigsäuren vollkommen harmonirend, sofort in Brenztraubensäure und Kohlensäure zerfällt:



Auch hier liegt eine Ketonsäure vor, in welcher ein Carboxyl von Carbonyl durch ein Methylen getrennt ist, und auch diese Säure ist unbeständig.

Die aus vorstehenden Versuchen sich ergebenden Resultate sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Acetessigester und dessen Homologen werden von Alkalien in der Kälte verseift.

2. Die so erhaltenen Salze und Säuren zerfallen sehr leicht in die entsprechende Acetone und Kohlensäure, respektive Carbonat.

3. Die Kohlensäureketonspaltung der Acetessigester durch Alkalien zerfällt in 2 Phasen.

4. Mit salpetriger Säure behandelt liefern die Acetessigsäuren und ihre einfach substituirten Homologen Kohlensäure und die entsprechenden Nitrosoacetone.

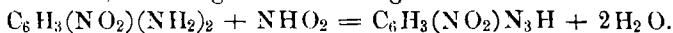
5. Die Zersetzlichkeit der Acetessigsäuren beweist die Regel, dass Ketonsäuren unbeständig sind, wenn bei ihnen Carbonyl und Carboxyl durch ein Methylen oder ein alkylsubstituirtes Methylen getrennt sind.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

373. Peter Griess: Ueber die Constitution der Azimido- verbindungen.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Mit dem Namen Azimidverbindungen bezeichne ich diejenige Körpergruppe, deren einzelne Glieder bis jetzt nur durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Orthodiamidverbindungen erhalten worden sind, und von denen das erste schon vor mehr als 20 Jahren von A. W. Hofmann¹⁾ aus Orthodiamidnitrobenzol dargestellt wurde, nach folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.