

sogleich nach Mischung nahezu normale Drehung $7-6^{\circ}$, die sich während einiger Stunden nicht stark änderte. Nach 2 bis 4 Tagen zeigte sich eine Abnahme bis zu fast 2° , da die Lösungen aber immer mehr dunkelten, wurde die Bestimmung unsicher.

Stuttgart, den 10. August 1882. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

428. M. Conrad: Ueber halogensubstituirte Acetessigester.

(Eingegangen am 12. August.)

Auf die in diesen Berichten¹⁾ sowie in Liebigs Annalen²⁾ erschienene Arbeit von Duisberg »über Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«, erlaube ich mir auf die mich interessirenden Stellen folgende Erwiderung abzugeben:

Der Zweck meiner Abhandlung »über halogensubstituirte Acetessigester«³⁾ war, wie ich dort ausdrücklich betone, zu zeigen, dass der im Acetessigester durch mehr oder weniger positive Metallatome ersetzbare Wasserstoff auch durch elektronegative Radikale, also vor Allem durch die halogenen Elemente substituirt werden kann.

Während E. Lippmann⁴⁾ früher angegeben hat, dass Brom einfach zu Acetessigester sich addirt, fand ich, dass dasselbe auch substituitionsweise eingefügt werden kann. Da mir aber die Einwirkung des Broms in diesem Falle nicht so einfach und interessant als die des Chlors erschien, so lag es gar nicht in meiner Absicht, den gebromten Acetessigester ebenso ausführlich wie den Dichloracetessigester zu studiren.

Ich analysirte also einfach das Bromprodukt und gab hierüber sowie über die physikalischen Eigenschaften desselben nur eine ganz kurze Notiz.

Die Annahme, dass nach den gefundenen analytischen Resultaten eine Verbindung $C_6H_8Br_2O_3Br_2$ vorzuliegen scheint, war zunächst begründet durch die oben schon erwähnte Beobachtung Lippmann's, dass Acetessigester und Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff aufeinander wirken, ferner dadurch, dass im Acetessigester nicht mehr als zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, endlich aber auch noch durch anderweitige Literaturangaben, wonach verschiedene carbonylhaltige Verbindungen Bromadditionsprodukte zu

1) Diese Berichte XV, 1378.

2) Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

3) Ann. Chem. Pharm. 186, 232. — Diese Berichte VIII, 1038, XI, 2177.

4) Wien. Acad. Ber. f. Naturw. 1868.

liefern im Stande sind; es sei hier an das von Liinemann beschriebene Acetondibromür¹⁾ und an das von Wislicenus dargestellte Brenztraubensäurebromid²⁾ erinnert. — Gegen meine Auffassung der oben erwähnten Verbindung als Dibromacetessigesterdibromid spricht allerdings ihre grosse Beständigkeit selbst bei der Temperatur des kochenden Wassers und es wäre daher möglich, dass durch Brom im Acetessigester auch vier Wasserstoffatome substituirt werden können und ein Körper von der Formel $C_6H_6Br_4O_3$ entsteht, der sich durch die Analyse nur wenig von $C_6H_8Br_2O_3Br_2$ unterscheidet.

Da Duisberg trotz seines stark ausgesprägten Zweifels an der Richtigkeit meiner Angaben doch noch zu meinen analytischen Daten Vertrauen hegt, so wird er sich mit mir einverstanden erklären, wenn ich die schon von seiner Seite angedeutete Vermuthung ausspreche, dass die von mir dargestellte und als Dibromacetessigesterdibromür bezeichnete Verbindung identisch ist mit dem von ihm erhaltenen Tetrabromacetessigester. Zur endgültigen Entscheidung der Zusammensetzung dieses Körpers, der leicht in grösserer Menge beschaffbar ist, wird ein eingehenderes Studium der Zersetzungsprodukte, wie ich es beim Acetdichloressigester anzustellen für nothwendig hielt, auch hier unerlässlich sein.

Ueber die Bedeutung der von Duisberg aufgestellten, apparten Formel des Acetessigesters und verschiedener neudargestellten höchst interessanten Derivate desselben, will ich vorerst keine Untersuchung anstellen; bemerkt sei hier nur, dass die Existenz des von Duisberg angezweifelten Naträthylacetessigesters hinlänglich bewiesen ist durch die fast quantitative Ausbeute an Diäthylacetessigester, die man bei Einwirkung von Jodäthyl auf Naträthylacetessigester erzielt. Schliesslich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass Herr Duisberg uns über die theoretisch wichtige Frage nach der Darstellbarkeit mehrfach gebromter Metallacetessigester in Zweifel lässt. In diesen Berichten giebt er, allerdings ohne Beibringung analytischer Belege, an, dass der zweifach- dreifach- und vierfach bromsubstituirt Acetessigester eine charakteristische in Aether lösliche Kupferverbindung liefert, während in der ausführlichen fast gleichzeitig erschienenen Annalenpublication zu lesen ist, dass die mehrfach bromsubstituirten Acetessigester keine solche Metallverbindung geben.

1) Ann. Chem. Pharm. 125, 307.

2) Ann. Chem. Pharm. 148, 208.