

gelblich gefärbten, krystallinischen Klümpchens. Beim Oeffnen zeigten die Röhren einen geringen Druck, der durch Kohlensäure veranlasst wurde. Die den Röhren entnommene wässrige Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält neben Salzsäure Oxyisobuttersäure, die sich mit Hülfe von Aether der wässrigen Lösung leicht entziehen lässt. Um die Acetonsäure in gut ausgebildeten, langen, dicken Prismen zu gewinnen, vereinige man die Aetherauszüge, verjage den Aether und stelle das zurückbleibende Oel über Chlorcalcium, es scheiden sich alsdann sehr bald die charakteristischen Krystalle der Säure aus, die nach dem Abpressen zwischen Flusspapier meist vollständig rein erscheinen und den richtigen Schmelzpunkt, 79° , zeigen.

Zur vollständigen Beweisführung, dass hier wirklich die Oxyisobuttersäure gewonnen worden ist, wurde das Barytsalz der Säure analysirt. 0.14 g des trockenen Salzes ergaben:

$$0.0945 \text{ g BaSO}_4 = 0.05556 \text{ g Ba} = 39.7 \text{ pCt. Ba}$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	39.7	39.9 pCt.

Nachträglich will ich noch bemerken, dass ich bereits eine ganze Reihe von Umsetzungen mit dem Acetonchloroform vorgenommen habe; ich habe auf dasselbe Phosphorpentachlorid, Phenolkalium u. s. w. einwirken lassen und werde nach vollendeten Studien der gewonnenen Verbindungen darüber veröffentlichen.

Freiburg i./B., den 14. August 1882.

447. C. Willgerodt: Ueber Nebenprodukte bei der Darstellung des Acetonchloroforms.

(Eingegangen am 21. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die festen, weissen oder auch gelblich gefärbten Rückstände, die bei der Darstellung von Acetonchloroform nach dem Ausziehen mit Aether hinterbleiben, bestehen aus Chlorkalium, kohlenurem Kalium und aus einem oder auch mehreren Kaliumsalzen organischer Säuren. Zur Gewinnung der letzteren spült man die Salze, sobald sie den Kolben, worin man das Acetonchloroform bereitet, zu sehr anfüllen, mit Wasser in ein grösseres Gefäss und übersättigt dieselben mit Salzsäure; hierbei entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen, die organischen Säuren werden frei und gehen in Lösung, während das Kaliumchlorid zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Mit Hülfe von Aether lassen sich die organischen Säuren der wässrigsauren Lösung entziehen. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der

Aether im Wasserbade abdestillirt; es hinterbleibt dabei eine dicke, glycerinartige Flüssigkeit von stark saurem Charakter, die sich, der Destillation unterworfen, fast vollständig überdestilliren lässt; nur die letzten Resten des Kolbeninhaltes zeigen bei der Destillation eine Verkohlung. — Anfänglich geht bei dieser Destillation Aether und Wasser über im Verein mit wenig Säure; mit dem Steigen des Siedepunktes erhält man nach und nach reinere Säure. Durch fraktionirte Destillation wurden schliesslich Produkte gewonnen, deren Siedepunkte zwischen 192—212° lagen.

Werden die bei der Acetonchloroformdarstellung erhaltenen Rückstände sofort auf organische Säuren verarbeitet, so scheidet sich aus den bei 192—200° und aus den bei 200—212° siedenden Fraktionen des dicken, sauren Oeles kein fester, krystallinischer Körper ab; das Oel geht auch durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) nicht in den festen Zustand über. — Ein etwas anderes Resultat ergab sich aber, als eine alkalischwässerige Lösung der Rückstände nach ungefähr halbjährigem Stehen verarbeitet wurde. In diesem Falle schieden sich schon während der Destillation aus einer fast constant bei 192° siedenden Flüssigkeit schöne, durchsichtige Krystalle ab, die anfänglich eine federartige Gestalt zeigten, später jedoch zu längeren Prismen auswuchsen. Nachdem das Oel von den Krystallen durch Abgiessen entfernt und dieselben aus Alkohol umkrystallirt waren, schmolzen sie genau bei 79°, sie repräsentirten also sicherlich eine Oxyisobuttersäure. — Das abgessene Oel schied in einer Eis- und Kochsalzkältemischung nur noch wenig dieser Säure im festen Zustande aus.

Eine bei 180—192° übergehende Fraktion dieses Oeles wurde zur Darstellung des Barytsalzes verwendet; das Salz wurde in der Weise angefertigt, dass die wässrige Lösung des Oeles mit einer Baryumhydroxydlösung neutralisirt und darauf stark eingeengt wurde. Auffallender Weise konnten keine oder doch nur sehr geringe Mengen Krystalle des Salzes erhalten werden, die doch hätten entstehen müssen, wenn reine Oxyisobuttersäure vorhanden gewesen wäre; es bildete sich vielmehr beim Verdunsten oder Verdampfen des Wassers eine glasige Masse, in der nur vereinzelt weisse Krystalle wahrzunehmen waren.

Nach dem vollständigen Trocknen wurden diese Salzmassen mit Alkohol und Aether behandelt, wodurch der grösste Theil in Lösung gebracht wurde. Von dem bei dieser Operation ungelöst zurückbleibenden Salze wurden zwei Baryumbestimmungen ausgeführt und 37 pCt. und 38.5 pCt. Baryum gefunden. Das Baryumsalz der Oxyisobuttersäure verlangt 39.9 pCt. Baryum. Es ist somit wohl nicht daran zu zweifeln, dass in diesen Rückständen das noch etwas unreinigte Baryumsalz der Acetonsäure vorlag.

Die alkoholisch-ätherischen Salzlösungen lieferten beim Verdunsten oder Verdampfen des Lösungsmittels stets ein glasiges, vollständig

unkrystallinisches Salz, das beim Trocknen hart und spröde wurde und sich alsdann leicht zu einem weissen Pulver zerreiben liess, das bis auf 190° erhitzt werden konnte, ohne dass Zersetzung eintrat.

Die Baryumbestimmungen der glasigen Salze, die von verschiedenen Fraktionen der Säure mit Hülfe von Baryumcarbonat dargestellt und in Alkoholäther aufgenommen und so gereinigt waren, lieferten gut übereinstimmende Resultate; es wurden

35.3 pCt., 35.56 pCt. und 35.6 pCt. Baryum gefunden.

Es giebt Gründe, anzunehmen, dass dieses glasige Baryumsalz das Salz derjenigen Säure ist, die sich als ursprüngliches Nebenprodukt bei der Darstellung des Acetonchloroforms bildet. — Die Acetonsäure, die von mir bis jetzt nur einmal und zwar aus denjenigen alkalisch-wässrigen Rückständen, die $\frac{1}{2}$ Jahr lang gestanden hatten, erhalten werden konnten, ist hier sehr wahrscheinlich als ein Derivat jener Verbindung zu betrachten, die mit Hülfe der Kalilauge entweder durch das lange Zusammenstehen oder dadurch zerlegt worden ist, dass ein Theil der alkalisch-wässrigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbade aus dem Grunde concentrirt wurde, um später nach dem Ansäuern mit Salzsäure die organische Säure mit Aether besser ausschütteln zu können.

War diese Ansicht die richtige, so musste das fragliche Produkt eine Aetheracetonsäure sein, die nicht nur durch Behandlung mit verdünnten Alkalien, sondern auch durch Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperaturen Acetonsäure zu liefern im Stande war. Zur Beweisführung hierfür wurden geringe Reste der Säure, deren Siedepunkt gegen 200° lag, mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und 2 bis 3 Stunden auf 215° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Der wässrige Röhreninhalt wurde zum Theile überdestillirt und das Destillat auf Aceton geprüft; dasselbe konnte indessen wohl aus dem Grunde nicht nachgewiesen werden, weil zu wenig davon vorhanden war. In dem nach der Destillation verbleibenden wässrigen Rückstande liess sich die Acetonsäure mit grosser Leichtigkeit nachweisen; derselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus dem so gewonnenen, dicken Oele die charakteristischen Prismen der Oxyisobuttersäure aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Aether gegen 79° lag.

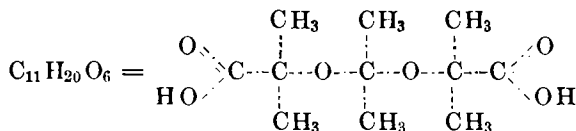
Um nun die Formel des in Rede stehenden Nebenproduktes festzustellen, wurde eine bei 192—200° siedende Säure mittelst Baryumcarbonat auf das glasige Baryumsalz verarbeitet und von diesem nochmals eine Baryumbestimmung und ausserdem eine Verbrennung gemacht.

Bei dem mehrmaligen Abglühen abgewogener Salzmengen mit concentrirter Schwefelsäure etc. konnten hier nur 34 pCt. Baryum gefunden werden. Bei der Verbrennung des Salzes in einem Porcellanschiffchen mit Hülfe von Sauerstoff wurden aus der direkt gefundenen Kohlensäure 31.2 pCt. Kohlenstoff berechnet; ausserdem entsprechen 34 pCt. Baryum nochmals gegen 3 pCt. Kohlenstoff, der in Form von Kohlensäure an Baryumoxyd gebunden ist. Es wurden somit 34.2 pCt. Kohlenstoff und dazu 5.4 pCt. Wasserstoff gefunden.

Diese Procentzahlen führen mit Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes der Verbindung zu der Formel: $C_{11}H_{20}O_6$ Ba.

	Berechnet	Gefunden
C	34.4	34.2 pCt.
H	4.7	5.4 »
Ba	35.6	35.6 » u. s. w.

und sprechen für die Acetonaloxymisobuttersäure:



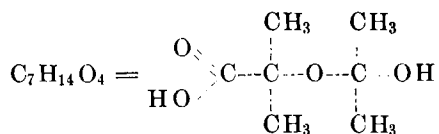
Um diese Arbeit richtig beurteilen zu können, unterlasse ich es indessen nicht, hier noch hinzuzufügen, dass sämtliche gegen 200° siedende Oele noch etwas chlorhaltig sind. Eine Analyse von dem zwischen 192—200° siedenden Produkte ergab 0.85 pCt. Chlor.

Weiter ist noch erwähnenswerth, dass die von 200—207° siedende Säure, über Chlorcalcium gestellt, nach längerer Zeit in den krystalinischen Zustand übergeht. Die Krystalle sind kurz, dick, vollkommen durchsichtig, oft sehr flächenreich und messbar; ihr Schmelzpunkt liegt gegen 105°.

Leider steht mir augenblicklich von diesem reinen Material zu wenig zur Verfügung, um sämtliche Analysen zu wiederholen und dadurch die Formel dieser Verbindung endgültig festzustellen; ich bin aber damit beschäftigt, dasselbe in grösserem Maassstabe zu schaffen und werde später nicht verfehlen, die weiter gewonnenen analytischen Belege zu veröffentlichen.

Merkwürdiger Weise lieferten 0.08 g eines Baryumsalzes, das aus einigen Krystallen dargestellt worden war, nur 30.5 pCt. Baryum.

Wenngleich dieser Analyse wenig Bedeutung beigelegt werden kann, weil zu derselben zu wenig Substanz verwendet wurde, so sei dennoch darauf hingewiesen, dass dieser Baryumprocentgehalt des Salzes auf die Acetonoxymisobuttersäure:



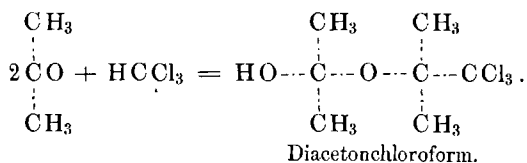
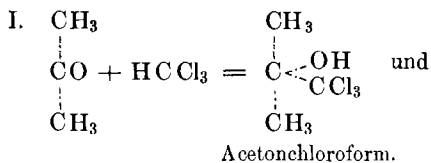
hindeutet. Das Baryumsalz dieser Säure verlangt:
29.8 Ba, 36.6 C und 5.6 pCt. H.

Das Nitril dieser Säure, das Diacetoncyanhydrin, wurde bereits von Urech¹⁾ dargestellt, die Säure selbst aber, die er mit dem Namen Diacetonensäure belegte, konnte damals nicht erhalten werden.

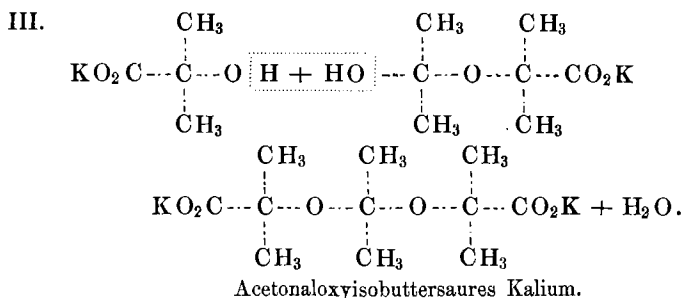
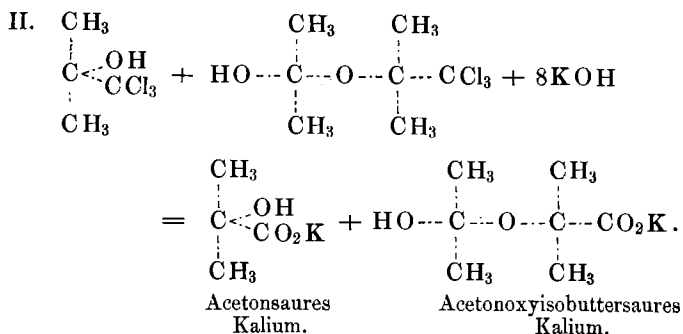
Dass das von mir beschriebene Nebenprodukt, das man bei der Acetonchloroformdarstellung gewinnt, eine der angedeuteten Aethersäuren repräsentirt, dafür sprechen nicht nur die Analysen der Salze, sondern auch die Zerlegung der Säure durch Wasser in die Acetonensäure. Aus diesem Grunde dürfte es jetzt schon am Platze sein, auf die Entstehung desselben hinzuweisen.

Wie Urech Aceton und Blausäure durch den Einfluss von Salzsäure in Acetoncyanhydrin und Diacetoncyanhydrin überzuführen vermag und aus diesen Additionsprodukten durch Wasserzufuhr Acetonensäure und Diacetonensäure (die aber sofort in Aceton und Acetonensäure zerfällt) erhält, so vereinigt sich Aceton und Chloroform in Gegenwart fester Alkalien zu Acetonchloroform und sehr wahrscheinlich auch zu dem bis jetzt noch nicht im freien Zustande bekannten Diacetonchloroform. Beide Körper werden dann durch weitere Einwirkung der Aetzalkalien, und zwar das Acetonchloroform nur theilweise, das Diacetonchloroform dagegen, weil es sich bis jetzt nicht auffinden liess, gänzlich in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren umgewandelt, auf die dann schliesslich noch das feste Alkali einen condensirenden Einfluss ausübt.

Das Entstehen von acetonaloxyisobuttersaurem Kalium wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



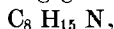
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXIV, 259—264.



448. A. W. Hofmann: Zur Geschichte des Conydrins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DIV.]

Als ich vor etwa 18 Monaten der Gesellschaft einige Versuche über das Coniin mittheilte¹⁾, aus denen hervorging, dass diese Base nicht, wie man bisher allgemein geglaubt hatte, durch die Formel

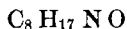


sondern durch



ausgedrückt werde, bemerkte ich bereits, dass nunmehr, im Hinblick auf dieses Ergebniss, auch das Conydrin eine neue Untersuchung erheische.

Bekanntlich hat Wertheim²⁾ in der Schierlingpflanze neben dem Coniin eine krystallisirte, sauerstoffhaltige, flüchtige Base entdeckt, für welche er die Formel



¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 705.

²⁾ Wertheim, Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 75.