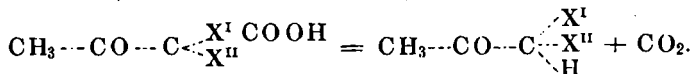


## 162. M. Ceresole: Ueber Diäthylacetessigsäure.

(Eingegangen am 29. März.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich in diesen Berichten Darstellung und Eigenschaften der freien Acetessigsäure, sowie der Momomethyl-, Dimethyl- und Benzylacetessigsäure beschrieben, und besonders die Leichtigkeit hervorgehoben, mit welcher diese Verbindungen in Kohlensäure resp. Carbonat, und in ein Aceton zerfallen:



Seither bin ich durch eine Untersuchung über die Constitution der Isonitrosoacetone veranlasst worden, die noch unbekannte Diäthylacetessigsäure sowie Salze derselben darzustellen. Hierbei zeigte sich, dass diese Substanzen eine grössere Beständigkeit besitzen, als ihre niederen Homologen, und gab zumal der Umstand, dass ich im diäthylacetessigsäuren Baryum zum ersten Male einem ausgezeichnet krystallisirenden, luftbeständigen und absolut rein zu erhaltenden acetessigsäuren Salze begegnete, Anlass zu einer etwas eingehenderen Untersuchung.

Die Bereitung der Diäthylacetessigsäure wurde ohne wesentliche Abänderung auf dem schon<sup>2)</sup> zur Darstellung der Acetessigsäure und ihrer niederen Homologen eingeschlagenen Wege vorgenommen. Ich liess 20 g Diäthylacetessigester, mit dem Doppelten der theoretischen Menge an 10procentiger Kalilauge versetzt, während längerer Zeit (mehrere Wochen) unter öftem Umschütteln stehen. Hierauf wurde derjenige Theil des Esters, welcher sich nach dieser Zeit noch nicht gelöst hatte, durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der ätherische Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und alsdann der Aether abgedampft. Es wurden auf diese Weise 13 g reinen Diäthylacetessigesters wiedergewonnen, der an seinem Siedepunkt sich leicht erkennen liess. Es hatte sich also die Verseifung bloss auf 7 g des Esters, d. h. auf 35 pCt. der angewandten Menge erstreckt. Es verhält sich in dieser Beziehung der Diäthylacetessigester wesentlich verschieden vom Dimethylacetessigester, welcher letzterer nach höchstens zwei Tagen völlig gelöst ist, und kann von den Homologen des Acetessigesters, die ich bisher untersucht habe, dem Diäthylacetessigester hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit nur der Benzylacetessigester zur Seite gestellt werden. Die nunmehr von unverändertem Ester befreite wässrige Lösung von diäthylacetessigsäurem Kalium wird angesäuert, mit Aether ausgezogen, der Aether zum Theil abdestillirt, der Rest desselben frei-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1871.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1871.

willig verdunsten gelassen, sodann die zurückbleibende Flüssigkeit mit Baryumcarbonat und Wasser vertrieben und filtrirt. Man erhält so eine farblose Lösung von diäthylacetessigsäurem Baryum, die zur Entfernung allfällig noch vorhandener Spuren von Diäthylacetessigestern mit Aether ausgeschüttelt wird, und aus welcher durch Versetzen mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether, Trocknen und Verdunstenlassen desselben über Schwefelsäure die freie Diäthylacetessigsäure erhalten wird.

### Diäthylacetessigsäure

bildet eine farblose, dickliche, stark sauer reagirende und schmeckende Flüssigkeit von eigenthümlich säuerlichem Geruch. Sie ist in Wasser nur wenig löslich, so dass beim Versetzen nicht zu verdünnter Lösungen ihrer Salze mit einer Säure die Flüssigkeit durch die sich ausscheidenden öligen Tröpfchen milchig getrübt wird. In dieser Beziehung unterscheidet sich also die Diäthylacetessigsäure von der so ausserordentlich hygroskopischen Dimethylacetessigsäure ganz wesentlich. In der Kälte zersetzt sie sich nur sehr langsam, erwärmt man sie aber bis 60° im Capillarrohr, so findet Zersetzung unter lebhafter Kohlensäureentwicklung statt.

Erwärmt man etwas grössere Mengen der Säure, bis die ersten Kohlensäurebläschen in der Flüssigkeit aufsteigen, d. h. bis zu eintretender Zersetzung und entfernt alsdann die Flamme, so geht die Zersetzung ungestört weiter vor sich, ohne aber eine völlige zu werden, denn die nach beendeter Reaction im Gefäss zurückbleibende Flüssigkeit reagirt noch deutlich sauer. Beim Destilliren der Säure für sich erhält man glatt eine bei 135—137° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und den specifischen Geruch der Acetone besitzt, somit in ihren Eigenschaften mit dem von Frankland und

Duppa<sup>1)</sup> beschriebenen Diäthylaceton  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}$  übereinstimmt.

$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Mit salpetriger Säure liefert die Diäthylacetessigsäure, wie zu erwarten war und analog der Dimethylacetessigsäure, kein stickstoffhaltiges Produkt. Desgleichen ihre Salze.

### Diäthylacetessigsäures Baryum.

Diäthylacetessigsäures Baryum, durch Eindunstenlassen seiner wässrigen Lösung über Schwefelsäure erhalten, bildet durchsichtige, nicht hygroskopische, wohl ausgebildete Prismen von ausgezeichneter

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 212.

Spaltbarkeit, welche die Eigenschaft besitzen, auf reines Wasser geworfen, an dessen Oberfläche mit der grössten Lebhaftigkeit zu rotiren, wobei sie sich allmählich auflösen. In Alkohol ist es nur wenig löslich und merklich beständiger als die Baryumsalze der anderen bis jetzt untersuchten Acetessigsäuren. Wässrige Lösungen desselben zum Sieden erhitzt, zersetzen sich erst nach einigen Sekunden, beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur findet hingegen gar keine Abscheidung von Baryumcarbonat statt, so dass es leicht gelingt durch Umkrystallisiren das Salz in grossen Krystallen zu erhalten. Diese lösen sich leicht und vollkommen wieder in Wasser und enthalten somit kein Baryumcarbonat. Lässt man sie aber einige Wochen an der Luft stehen, so erleiden sie eine partielle Zersetzung, die leicht daran zu erkennen ist, dass sie sich nicht mehr klar lösen.

Die Baryumbestimmung der lufttrocknen frischen Krystalle ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Ba	28.05	27.91	28.13 pCt.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes gelingt nicht wegen eintretender Zersetzung des Salzes in der Wärme.

In wässriger Lösung giebt das Salz mit Eisenchlorid eine braune Trübung, welche durch Alkohol ohne Veränderung der Färbung aufgelöst wird. Mit Quecksilberchlorid, Bleizucker und Cobaltnitrat werden keine Fällungen erhalten, Silbernitrat erzeugt einen am Licht nur wenig veränderlichen Niederschlag, der aber nicht analysenrein erhalten werden kann, indem er beim Reinwaschen völlig in Lösung geht. Wird die Lösung der Silbersalze erwärmt, so scheidet sich Silber in Flocken aus.

Die trockene Destillation des Baryumsalzes liefert glatt Baryumcarbonat und das Keton  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Versetzt man die Lösung des Baryumsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Natriumsulfat, filtrirt und lässt die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man das diäthylacetessigsäure Natrium in Gestalt einer weissen, mikrokrystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse, die nur schwer eintrocknet und in Folge rasch vorsichgehender Zersetzung nach wenigen Tagen fast gänzlich in Carbonat umgewandelt ist. Gleich wie das Baryum Salz dreht auch das Natrium Salz sich sehr lebhaft in Berührung mit reinem Wasser.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.