

angehen soll, allerdings nur eine hypothetische Verbindung ist. Anders liegen die Verhältnisse aber bei der analogen Reaktion mit dem Acetaldehydammoniak, denn auch hier beginnt die Condensation, wie ich mich besonders überzeugt habe, schon bei etwa 60°, und verläuft auch, beim Einhalten dieser Temperatur, ziemlich vollständig. Ein freiwilliger Zerfall des Aldehydammoniaks in seine Componenten tritt also unter diesen Umständen nicht ein. Dass ein solcher aber durch den ketonartigen Acetessigäther hervorgerufen werden könnte, erscheint, bei aller Unbeständigkeit der Aldehydammoniak gegenüber sauren und alkalischen Flüssigkeiten zwar nicht unmöglich, aber doch höchst unwahrscheinlich. Eine Annahme, dass das dem Carbonyl eines Aldehyds angelagerte Ammoniak durch das Carbonyl eines Ketons von ersterem gelöst werde, um an letzteres zu treten, scheint mir gleichberechtigt, wenn nicht identisch, mit der Auffassung zu sein, dass bei dieser Synthese überhaupt intermolekulare Umlagerungen eintreten.

Leipzig, Physikal. chem. Institut der Universität.

363. W. H. Perkin (junior) und C. Bernhart: Ueber die Dehydracetsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Unter den Abkömmlingen des Acetessigäthers nimmt die Dehydracetsäure eine eigenthümliche Stellung ein, weil schon viele Chemiker sich vergeblich bemüht haben, die Natur dieser so einfach aus dem Acetessigäther entstehenden Säure aufzuklären.

Wir haben daher das Studium derselben wieder aufgenommen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Dehydracetsäure.

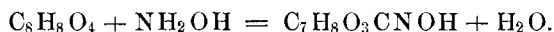
Mischt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit unter Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, dessen Menge nach 24 Stunden nicht mehr zunimmt.

Nach Beendigung der Einwirkung wird etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben, das Produkt durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und schliesslich mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So

gereinigt schmilzt der Körper unter Zersetzung unscharf bei 171—173° und lieferte die folgenden Zahlen bei der Analyse:

Ber. für $C_7H_8O_3CNOH$		Gefunden
C	52.46	52.97 pCt.
H	4.92	4.81 »
N	7.65	7.60 »
O	34.97	34.62 »

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung eines Dehydracetsäureoxims und entsteht aus der Dehydracetsäure nach folgender Gleichung:



Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es eine fast farblose, kristallinische Masse.

Die Lösung in Alkohol erzeugt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung eine intensiv purpurrothe Färbung.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure.

Da das Dehydracetsäureoxim eine weniger gut charakterisirte Verbindung und nicht einladend zur weiteren Untersuchung ist, wurde zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure untersucht.

Eine Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure wurde mit einem Ueberschuss einer ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und der berechneten Menge kohlen-sauren Kalis gemischt und das ganze etwa 24 Stunden stehen gelassen, wobei ein gelber, kristallinischer Niederschlag sich ausschied.

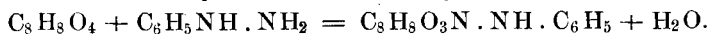
Nach Vollendung der Reaktion wurde etwas Schwefelsäure zugegeben und die abgeschiedene Masse durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser von der Flüssigkeit getrennt.

Zur Reinigung krystallisirt man sie schliesslich zwei- oder dreimal aus Alkohol um.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_8H_8O_3N.NH.C_6H_5$		Gefunden
C	65.12	65.12 pCt.
H	5.42	5.59 »
N	10.85	10.79 »
O	18.61	18.50 »

Der Körper besitzt also die Formel $C_8H_8O_3N.NH.C_6H_5$ und entsteht aus der Dehydracetsäure nach folgender Gleichung:



Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er glänzende, gelb gefärbte Tafeln, die bei 200° erweichen und bei 207° unter Zersetzung voll-

ständig geschmolzen sind. Er löst sich in kohlensaurem Natron und Ammoniak in der Kälte sehr schwer auf, leichter beim Erwärmen, und wird durch Säuren scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Ausser dieser Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dehydracetsäure ein zweiter bei 160° schmelzender Körper, welcher noch nicht weiter untersucht ist.

Monobrom- und Oxydehydracetsäure.

Die Monobromdehydracetsäure, $C_8H_7BrO_4$, ist schon von Oppenheim und Precht (diese Berichte IX, 1100) durch Erwärmung von Dehydracetsäure mit einer Lösung von Brom in Chloroform dargestellt worden. Da hierbei reichliche Verharzung eintritt, wurde das Verfahren mit Erfolg folgendermassen geändert. — Reine Dehydracetsäure wird in Portionen von 5 g in Chloroform gelöst und dann unter Zusatz von etwas Jod ein Ueberschuss von Brom zugegeben und das Produkt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade auf etwa 50—60° gelinde erwärmt.

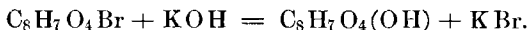
Die Flüssigkeit wird dann in offenen Schalen an der Luft stehen gelassen, bis alles Chloroform verdunstet ist, wobei ein Gemisch der Monobromsäure mit etwas unveränderter Dehydracetsäure zurückbleibt, welches zur Entfernung von überschüssigem Brom auf einem Thonteller ausgebreitet wird. Nach dieser Methode tritt keine Spur von Harz auf.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man die Säure rein in langen, farblosen Prismen, die bei 136—137° schmelzen (Oppenheimer und Precht = 134° Schmp.).

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_8H_7O_4Br$	Gefunden
Br 32.38	32.11 pCt.

Lässt man die Monobromdehydracetsäure etwa 14 Tage mit einem Ueberschuss einer concentrirten, alkoholischen Kalilösung bei 35—40° stehen, so wird das Brom herausgenommen und es entsteht Oxydehydracetsäure nach folgender Gleichung:



Zur Isolirung der Oxyssäure wird die Masse in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine feste Säure abgeschieden wird, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser ein fast farbloses Krystallpulver darstellt, das ein Gemisch von Oxydehydracetsäure mit unveränderter Bromdehydracetsäure ist.

Diese lassen sich sehr leicht mittelst Chloroform trennen, in welchem Lösungsmittel die Bromdehydracetsäure ausserordentlich leicht

löslich, die Oxydehydracetsäure dagegen fast unlöslich ist. Der Rückstand nach der Behandlung mit Chloroform wird dann zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise als farblose mikrokrystallinische Masse rein erhalten.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel einer Oxydehydracetsäure übereinstimmen.

Ber. für $C_8H_8O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	52.17	51.95	51.99 pCt.
H	4.35	4.42	4.48 »
O	43.47	43.63	43.53 »

Die Oxydehydracetsäure ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Abkühlen fast vollständig wieder aus.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei etwa 250—255° unter totaler Zersetzung und Entwicklung von Gasen.

Eisenchlorid giebt mit einer alkoholischen Lösung der Säure eine intensiv rothviolette Färbung, selbst in sehr verdünnten Lösungen.

In Ammoniak und Sodalösung löst sich die Säure leicht auf. Das aus dem Ammoniaksalze durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz stellt eine hellgelbe, amorphe Masse dar, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab.

Ber. für $C_8H_7O_5Ag : C_8H_6O_5Ag_2$		Gefunden
Ag	37.11 54.27	53.41 pCt.

Danach scheint die Oxydehydracetsäure zweibasisch zu sein. Dieser Punkt bedarf jedoch noch einer Bestätigung. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Dehydracetsäure unter Verkohlung. Das Sublimat ist löslich in Sodalösung und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, ist also wahrscheinlich unveränderte Säure.

Acetat der Oxydehydracetsäure.

Oxydehydracetsäure wurde zunächst mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht und nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt. Das Produkt wird dann mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen und der Aether abdestillirt.

Es bleibt eine farblose, krystallinische Masse zurück, welche nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller, und Entfernen von Spuren von Essigsäure durch Auswaschen mit Wasser sofort rein erhalten wird.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. f. $C_8H_7O_4O C_2H_3O$		Gefunden
C	53.09	52.90 pCt.
H	4.42	4.56 »
O	42.48	42.54 »

Das Acetat schmilzt bei 165—167°.

Es ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich.

Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwach gelbe Färbung. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird das Acetat zersetzt unter Rückbildung von Oxydehydracetsäure, welche sich durch die Eisenreaktion leicht erkennen lässt.

Beim Erhitzen für sich giebt es zuerst Essigsäureanhydrid ab unter Verkohlung, dabei sublimirt eine kleine Quantität, welche die Oxydehydracetsäure-Eisenreaktion zeigt.

Einwirkung von Kali auf die Dehydracetsäure.

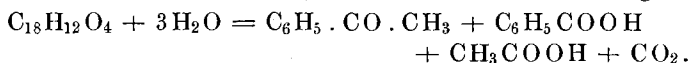
Die Einwirkung von Alkalien auf die Dehydracetsäure ist zuerst von Oppenheim und Precht (diese Berichte IX, 325) studirt worden. Diese Forscher fanden, dass dieselbe beim Erhitzen mit concentrirter Natroulange ziemlich glatt in Aceton und Essigsäure gespalten wird, nach folgender Gleichung:



Beim achtstündigen Erhitzen der Substanz mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhielten sie ausserdem: eine kleine Menge einer in Wasser löslichen, krystallisirbaren, süssschmeckenden Substanz, welche mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung giebt. Bei der Zersetzung der Dehydrobenzoylessigsäure, welche die Dehydracetsäure der aromatischen Reihe ist, mit Kali in der Kälte, ist dieselbe quantitativ in 2 Moleküle Benzoylessigsäure gespalten (diese Berichte XVII, 66) nach folgender Gleichung:



Beim Kochen mit Alkalien treten natürlich nur die Zersetzungsprodukte derselben auf: Acetophenon, Benzoësäure und Essigsäure.



Es schien also möglich, dass bei sehr vorsichtigem Behandeln der Dehydracetsäure mit Kali in der Kälte, auch die Acetylessigsäure erhalten werden könnte, wenn auch natürlich ihrer grossen Unbeständigkeit wegen nur in sehr kleinen Quantitäten. Zu diesem Zweck wurde reine Dehydracetsäure mit ziemlich concentrirtem, alkoholischem Kali gemischt und etwa 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Die Masse färbte sich allmählich etwas bräunlich, wurde nach kurzer Zeit dickflüssig, zum Schluss aber wieder dünnflüssig.

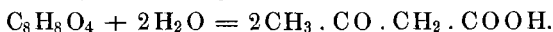
Das Produkt wurde dann mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure und Eis gemischt, wobei sich etwas unveränderte Dehydracetsäure ausschied, welche durch Filtriren entfernt wurde.

Das Filtrat wurde zunächst mit Aether ausgezogen und der Aether bei niedriger Temperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches, um Spuren von Dehydracetsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgelaugt wurde, abfiltrirt und das Filtrat wieder mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine allerdings nur sehr kleine Quantität eines dicken Oels zurück, welches in Wasser leicht löslich war.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung entstand sofort eine prachtvolle, violette Färbung. Das Oel wurde dann im Vacuum über Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen, um Spuren von Alkohol, Aether u. s. w. zu entfernen, und dann mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat gab auf Zusatz von *o*-Nitrobenzaldehyd und etwas Natronlauge nach kurzer Zeit eine deutliche Ausscheidung von Indigo, welcher die Gegenwart von Aceton beweist.

Die Dehydracetsäure scheint also in der That bei der Behandlung mit Kali, analog der Dehydrobenzoylessigsäure, zuerst unter Wasseraufnahme in Acetylessigsäure gespalten zu werden, nach der Gleichung:



Letztere wird dann natürlich beim Kochen mit Alkalien sofort in Aceton und Essigsäure zerlegt. Ob diese Reaktion quantitativ im Sinne der obigen Gleichung verläuft, lässt sich begrifflicher Weise wegen der geringen Beständigkeit der Acetylessigsäure nicht feststellen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

364. K. E. Schulze: Ueber α - und β -Methylnaphtalin.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im meiner ersten Mittheilung beschrieb ich kurz die Gewinnungsweise dieses Körpers aus Steinkohlenteeröl. Ich kann heut die damaligen Angaben etwas weiter vervollständigen. Im Kreosotöl des Handels, das wesentlich von 200—300° destillirt, sind durchschnittlich 6 pCt. Methylnaphtalin enthalten. Durch Extraktion der Carbonsäure und Rectificiren des Oels, wobei die Fraktion 200—300° aufgefangen wird, kommt man zu einem Produkt, das 10 pCt. der in Rede stehenden Körper, und zwar etwa 4 pCt. α - und 6 pCt. β -Methylnaphtalin enthält.

Ich habe noch folgende Derivate dargestellt: