

Thiophen durch seine schönen Farbenreaktionen mit Leichtigkeit nachweisen.

Aehnlich wie Crotonsäure verhält sich auch normale Buttersäure, welche bei dreistündigem Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Schwefelphosphor, neben erheblichen Mengen von Thiobuttersäure, Thiophen gab.

Von besonderem Interesse ist, dass Isobuttersäure, wie nach ihrer Constitution zu erwarten, bei gleicher Behandlung keine Spur von Thiophen erzeugt.

Gewöhnliche Valeriansäure, als wirkliche Homologe der Normalbuttersäure, liess die Bildung von Thiotolen erwarten. Als Hr. Nahnsen diese Säure mit dem Sechsfachen der theoretischen Menge Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde lang kochte und die Masse dann mit Ligroïn auszog, gewann er in der That eine Flüssigkeit, welche die Laubenheimer'sche Reaction in prächtiger Weise gab.

Noch sei mitgetheilt, dass Hr. Nahnsen auch aus Paraldehyd beim längeren Kochen mit Schwefelphosphor und aus gewöhnlichem Aether beim Erhitzen mit dem Sulfid auf 300° Thiophen gewann. Bei all diesen Reactionen entsteht dasselbe aber nicht in solchen Mengen, dass man berechtigt wäre, dieselben als Stützen für irgend eine Strukturformel des Thiophens anzuführen.

Zürich, den 25. Januar 1885.

36. W. H. Perkin (junior): Ueber die Dehydracetsäure.

[II. Mittheil. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem Knorr ¹⁾ und Paal ²⁾ in überzeugender Weise dargethan haben, dass die Pyro- und Carbopyrotritorsäure Abkömmlinge des Furfurans sind, liegt die Vermuthung nahe, dass die unter ähnlichen Umständen sich bildende Dehydracetsäure auch in Bezug auf ihre Constitution diesen Säuren verwandt ist.

Unter diesen Umständen möchte ich nicht länger zaudern, die seit meinen letzten Publikationen gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen, weil alle neuen Beobachtungen über diesen Körper von Interesse sind und ich mir das Recht wahren möchte, meine schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen über die Dehydracetsäure weiter zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1641 u. 2863.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2756.

In der ersten Mittheilung von Bernhart und mir¹⁾ über die Dehydracetsäure wurde bewiesen, dass diese Säure eine Ketongruppe enthalten muss, da sich dieselbe sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Hydroxylamin zu Hydrazindehydracetsäure resp. Dehydracetsäureoxim sehr leicht verbindet.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Versuche war es zunächst nothwendig, zu probiren, ob es nicht möglich wäre, zwei Ketongruppen in derselben nachzuweisen, da die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ ausser den Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe bekanntlich noch zwei Sauerstoffatome enthält. Es gelang indessen nicht, selbst bei der Anwendung eines grossen Ueberschusses von salzsaurem Phenylhydrazin, ein zweites Molekül einzuführen.

Auch lässt sich die Lösung der Hydrazindehydracetsäure in Alkalien beim Stehen mit Natriumamalgam nicht reduciren, sondern es wird beim Ansäuern dieselbe Verbindung unverändert abgeschieden.

Es ist also sicher, dass das vierte Sauerstoffatom der Dehydracetsäure nicht in der Ketonform an Kohlenstoff gebunden ist.

Es war zunächst möglich, dass dieses Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden sein konnte und dass die Dehydracetsäure eine Oxysäure wäre.

Da es aber nicht gelang, selbst nach längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat derselben darzustellen, ist es bewiesen, dass dies nicht der Fall sein kann.

Es ist also wahrscheinlich, dass das vierte Sauerstoffatom der Dehydracetsäure in der Furfuranform vorhanden ist.

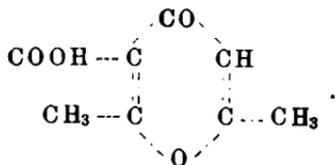
Versucht man jetzt eine Formel aufzustellen, in welcher die Furfuranbildung enthalten ist, so sieht man leicht ein, dass dies nur bei zweibasischen Säuren in der Carbopyrotritarssäure möglich ist, welche durch den Austritt von einem Molekül Wasser entstehen.

Die Dehydracetsäure entsteht aus zwei Molekülen Acetessigsäure durch Austritt von zwei Molekülen Wasser:



und da sie einbasisch ist, so folgt daraus, dass die Carboxylgruppe eines Moleküls der Acetessigsäure in irgend einer Weise in die Reaction tritt.

Dadurch ergibt sich die folgende Formel als die wahrscheinlichste:



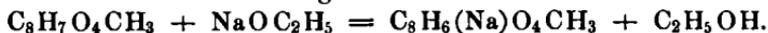
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1522.

Auffallende Eigenschaften zeigte der Methyläther der Dehydracetsäure. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und besitzt ausgesprochene Säureeigenschaften, da die wässrige Lösung sogar ganz deutlich sauer reagirt. Behandelt man die Lösung dieses Aethers in absolutem Aether mit der, für die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Natrium berechneten Menge von Natriumäthylat, ebenfalls in absolutem Aether gelöst, so scheidet sich sofort eine rosagefärbte Natriumverbindung aus.

Diese wurde mittelst einer Saugpumpe rasch abfiltrirt, mit Aether gut gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt mit dem folgenden Resultat:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_6(Na)O_4CH_3$
Na	10.71	10.60	11.27 pCt.

Dieser Körper ist also eine wahre Natriumverbindung des Aethers, entstanden nach der Gleichung:

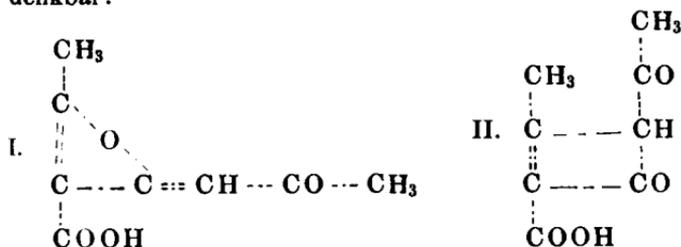


Dieselbe ist leicht löslich in Wasser.

Beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether bekommt man ein Oel, welches nach einiger Zeit theilweise krystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 85—90°, während der reine Dehydracetsäuremethyläther bei 90.5° schmilzt.

Betrachtet man jetzt die oben angegebene Formel, so sieht man, dass dieselbe eine CH-Gruppe enthält, welche zwischen einer Ketongruppe $=CO$ und einer Aethergruppe $\equiv C---O---$ sitzt. Ob diese Lage einen sauren Charakter des Wasserstoffatoms bedingt, lässt sich voraus nicht sagen, da analoge Fälle nicht vorhanden sind. Ich hoffe indessen, in der nächsten Zeit das Verhalten solcher Körper gegen Natrium zu untersuchen.

Von sonstigen Formeln für die Dehydracetsäure sind nur noch zwei denkbar:



Ein Körper von der ersten Formel sollte leicht Brom addiren, da eine doppelte Bindung ausserhalb des Ringes liegt, während die Dehydratsäure bekanntlich nur Substitutionsprodukte giebt.

Ein Körper von der zweiten Formel sollte mit Phenylhydrazin eine Verbindung geben, welche zwei Phenylhydrazine enthält, da zwei Ketongruppen vorhanden sind.