

bedeutendem Druck aus den genannten Gasen bildet, konnten die bei obigen Versuchen benutzten Röhren hier wegen Schwierigkeit bei der Füllung nicht in Anwendung kommen. Deshalb kam hier Cailletet's Apparat zur Verwendung, worin ein Gemenge von Salzsäure und Phosphorwasserstoff zu gleichen Volumtheilen comprimirt wurde. In dieser Weise konnte die Beobachtungsröhre des genannten Apparats bis zur Hälfte mit den weissen Chlorphosphoniumkrystallen angefüllt, und dann mittelst eines geeigneten Wasserbades erwärmt werden. Gegen  $25^{\circ}$  tritt dabei Schmelzung ein, und zwischen  $50^{\circ}$  und  $51^{\circ}$  bei einem Druck von 80—90 Atmosphären verschwindet in der That die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, wonach bei Abkühlung die schwere Nebelbildung eintritt, welche den kritischen Zustand kennzeichnet.

Es lässt sich natürlich schwer entscheiden, in wie weit das geschmolzene Chlorphosphonium als Verbindung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure und der gasförmige Theil als deren Gemenge aufzufassen sei, doch so viel ist gewiss, dass beim Chlorphosphonium, wo die Verdampfung in chemischer Zersetzung ihren Grund hat, dennoch bei  $50^{\circ}$  Identität zwischen Dampf und condensirtem Körper eintritt.

Amsterdam, Juli 1885.

#### 412. K. Buchka: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Natriumacetessigester.

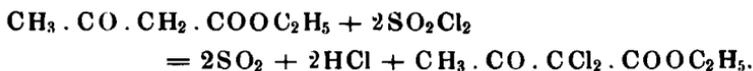
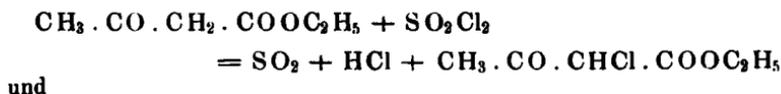
[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Entstehung des Oxyvitinsäureesters bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester, welche von Oppenheim und Pfaff<sup>1)</sup> entdeckt wurde, ist einer der wenigen Fälle eines directen Ueberganges fetter Verbindungen in aromatische Körper. Oppenheim hatte versucht durch Einwirkung von mehratomigen Verbindungen auf den Natriumacetessigester mehrere Moleküle desselben durch mehrwerthige Reste zu verbinden; und in der That wirkte das Chloroform in der erwarteten Weise, zwei Moleküle des Esters verknüpfend, während gleichzeitig unter Wasseraustritt die Schliessung des Ringes

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 929.

und die Bildung der aromatischen Verbindung erfolgte. Seit jenem Versuche sind noch mehrfach Verbindungen aus dem Acetessigester erhalten worden, bei deren Entstehung zwei Moleküle des Esters in irgend welcher Weise mit einander verknüpft wurden. Aber nur ein einziges Mal ist über einen Versuch berichtet worden, das Chlorid einer mehrbasischen Säure auf den Natriumacetessigester einwirken zu lassen, obwohl gerade unter diesen Bedingungen die Verknüpfung mehrerer Moleküle des Esters durch das mehrwerthige Säureradical von vornherein zu erwarten stand. Der einzige in dieser Richtung von Allihn<sup>1)</sup> ausgeführte Versuch ergab ein negatives Resultat. Allihn liess Sulfurylchlorid auf Acetessigester einwirken und erhielt dabei unter Ausscheidung von Schwefeldioxyd Mono- resp. Dichloracetessigester. Es verläuft also hierbei die Reaction im Sinne folgender Gleichungen:

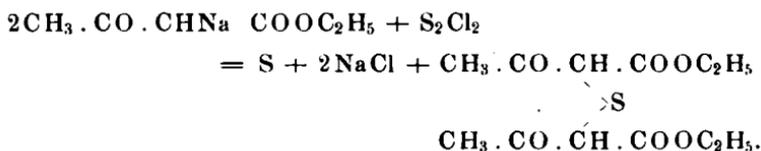


Von dem Gedanken ausgehend, dass ähnlich wie das Chloroform bei der Oppenheim'schen Reaction möglicherweise auch der Chlorschwefel auf den Natriumacetessigester einwirken würde, und im Hinblick auf das Interesse, das ein hierbei vielleicht entstehender schwefelhaltiger Körper durch etwaige Beziehungen zur Thiophengruppe haben könnte, hatte mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. H. Hübner nur wenige Tage vor seinem so unerwartet und plötzlich erfolgten Ableben die Einwirkung des Chlorschwefels auf den Natriumacetessigester zu untersuchen begonnen. Am 11. Juli 1884 theilte Hr. Hübner mir mit, dass der Chlorschwefel ausserordentlich lebhaft auf den Natriumacetessigester unter Bildung einer schön krystallisirenden, schwefelhaltigen Verbindung einwirke; und er forderte mich auf, mit ihm gemeinschaftlich das Studium dieser Reaction vorzunehmen. Es war ihm nicht vergönnt, den Fortgang der Untersuchung zu erleben; und ich entledige mich einer lange empfundenen Ehrenpflicht gegen meinen hochgeschätzten, leider nur zu früh dahingegangenen Lehrer, wenn ich heute über das bisherige Ergebniss der von mir fortgesetzten, aber durch mannigfache Störungen unliebsam verzögerten Untersuchung berichte.

Der Halbchlorschwefel wirkt in der That anders als das Sulfurylchlorid auf zwei Moleküle des Natriumacetessigesters ein, dieselben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 567.

unter gleichzeitiger Abscheidung von einem Atom Schwefel durch das zweite Schwefelatom verknüpfend, wenn auch die zuerst gehegte Hoffnung, zu einem Thiophenderivate zu gelangen sich bisher nicht erfüllt hat. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Dass indessen nebenher auch noch eine andere bisher nicht aufgeklärte Reaction, wenn auch in untergeordneter Weise, sich vollzieht, giebt sich durch die nie ganz zu vermeidende Entwicklung von Salzsäuredämpfen zu erkennen.

Man könnte den hier entstehenden Körper als Acetessigestersulfid bezeichnen. Man verfährt zur Darstellung desselben folgendermassen.

Trockner, fein verriebener Natriumacetessigester (2 Mol.) wird mit reinem, trockenem Benzol übergossen und hierzu unter guter Abkühlung 1 Molekül Halbschwefel tropfenweise hinzugegeben. Es findet alsbald eine lebhaft Reaction statt, und Kochsalz gemischt mit Schwefel scheidet sich in reichlicher Menge ab. Aus der abfiltrirten und eingedampften Lösung krystallisirt nach kurzem Stehn das Acetessigestersulfid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 80—81°.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Gefunden		Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S
C	49.70	49.73	49.65 pCt.
H	6.22	6.20	6.20 »
O	11.43	11.34	11.03 »

Zahlreiche Versuche, das Acetessigestersulfid durch Behandlung mit reducirenden Mitteln in Condensationsproducte überzuführen sind bisher daran gescheitert, dass der Schwefel ausserordentlich leicht aus der Verbindung ausgeschieden wird. Doch wird die Untersuchung fortgesetzt.

Da mithin der Chlorschwefel in zwei Moleküle des Acetessigesters eingreift und diese verknüpft, so stehe ich im Begriffe, die Anwendung dieser Reaction auch auf verschiedene Derivate des Acetessigesters sowie auf den Natriummalonsäureester auszudehnen, und möchte mir durch diese Mittheilung die ungestörte Fortsetzung der Arbeit sichern.

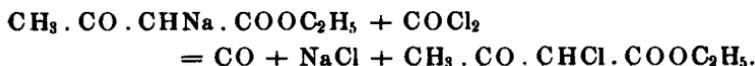
Im Einverständnisse mit meinem Freunde Leuckart sei sodann über einen Versuch berichtet, welchen derselbe ausgeführt hat, und

welcher in naher Beziehung zu den hier besprochenen Reactionen steht. Es ist bekannt, dass das Sulfurylchlorid und das Carbonylchlorid in vielfacher Hinsicht sich analog verhalten. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob auch das Phosgen unter Abscheidung von Kohlenoxyd nur chlorirend auf den Acetessigester wirkt wie das Sulfurylchlorid, oder ob es gelingen würde, zwei Acetessigesterreste durch die zweiwerthige Carbonylgruppe zu verketten, und so zu einem gewiss sehr reactionsfähigen Ketone zu gelangen. Das Experiment hat im ersteren Sinne entschieden. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt.

Zu dem mit trockenem Benzol übergossenen Natriumacetessigester wurde eine Lösung von Phosgen in Benzol langsam hinzugegeben. Auch hier findet schon in der Kälte die Einwirkung statt, Kochsalz scheidet sich aus und Kohlenoxyd entweicht. Das Rohproduct wurde sodann der Destillation unterworfen und aus der zwischen 192° und 200° übergelenden Fraction durch nochmalige Destillation Monochloracetessigester isolirt, wie die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_9O_3Cl$
Cl	21.30	21.58 pCt.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



Indessen soll der Versuch nochmals wiederholt werden, um zu constatiren, ob unter abgeänderten Bedingungen die Abspaltung des Kohlenoxyds vielleicht vermieden werden kann.

Endlich sei erwähnt, dass wir auch noch weitere Versuche auszuführen im Begriff stehen, um durch Einwirkung mehrfach gechlorter Verbindungen auf den Natriumacetessigester in ähnlicher Weise wie durch den Chlorschwefel eine Verkettung zweier Moleküle des Esters zu bewirken.

Göttingen, 26. Juli 1885.