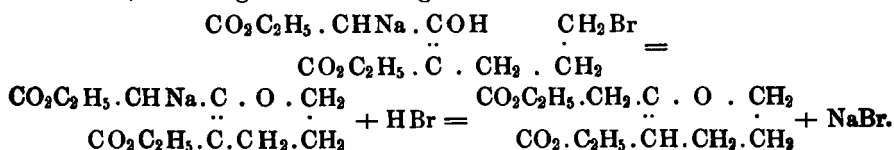
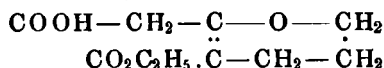


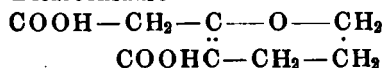
Bei der zweiten Phase der Reaction tritt Umlagerung ein, es wird Bromwasserstoff abgespalten, welcher die Natriumverbindung sofort zersetzt, nach folgenden Gleichungen:



Dieses Hauptproduct der Reaction bildet ein farbloses, bei 238 bis 240° (150 mm) siedendes Oel. Bei der Verseifung entsteht zuerst der prachtvoll krystallisirende, bei 114° schmelzende Säureäther

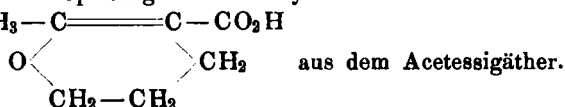


und schliesslich die Dicarbonsäure



(Schmelzpunkt 185—190° unter Zersetzung).

Der Säureäther liefert bei der Destillation, unter Abspaltung von Kohlensäure, ein farbloses Oel, welches mit dem Product der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther identisch zu sein scheint. Kocht man die Dicarbonsäure mit Wasser, so erleidet sie dieselbe Spaltung in Acetobutylalkohol und Kohlensäure wie die Säure



Man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die beiden Säuren analog constituirt sind.

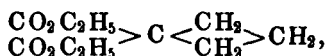
Ich hoffe später in dem Journal of the Chemical Society über diese Körper ausführlich berichten zu können.

544. W. H. Perkin (jun.) und P. C. Freer: Ueber den Acetyltrimethylencarbonsäureäther.

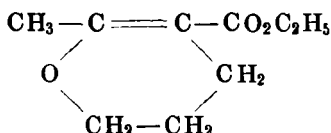
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 7. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Studium der Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Malonsäureäther hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass die beiden Aether in diesem Falle sich ganz verschieden verhalten. Bei der Reaction zwischen Trimethylenbromid

und Malonsäureäther entsteht der Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens:



während bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther kein Tetramethylderivat, sondern ein Aether von der Formel



gebildet wird.

Dieses sonderbare Verhalten des Acetessigäthers dem Trimethylenbromid gegenüber, machte es wahrscheinlich, dass auch der durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther erhaltene und unter dem Namen Acetyltrimethylen-carbonsäureäther beschriebene¹⁾ Aether $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ kein Trimethylderivat ist, sondern auch einen sauerstoffhaltigen Ring enthält.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens dieses Aethers hat indessen für diese Vermuthung keinen Anhaltspunkt gegeben und die Richtigkeit der Trimethylenformel in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, wie die folgende Auseinandersetzung zeigen wird.

Die physikalische Untersuchung dieses Aethers $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ ist in Bezug auf die magnetische Circular-Polarisation von W. H. Perkin (sen.) unternommen worden. Die folgenden sind die erhaltenen Resultate:²⁾

$$d_{90}^{90} = 1.05691,$$

$$d_{150}^{150} = 1.05174,$$

$$d_{200}^{200} = 1.04810,$$

$$d_{250}^{250} = 1.04390,$$

¹⁾ Journ. Chem. Soc. XLVII, 801. — Diese Berichte XVI, 2136.

²⁾ Diese Zahlen, welche mit einem mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparat ausgeführt wurden, weichen von den zuerst erhaltenen (Journ. Chem. Soc. XLVII, 831) sehr erheblich ab.

Auf die Ursache dieses auffallenden Unterschiedes werden wir in einer späteren ausführlichen Publication zurückkommen.

t	Spec. Rotation	Mol.-Rotation
19.7	1.0245	8.471
19.7	1.0175	8.471
19.4	1.0221	8.451
19.4	1.0189	8.425
19.4	1.0201	8.433
18.0	1.0219	8.439
18.0	1.0165	8.395
17.6	1.0233	8.448
17.6	1.0203	8.423
Mittel 18.7	1.0205	8.436 ¹⁾

Die Ergebnisse der weiteren optischen Untersuchungen, welche Herr Dr. J. H. Gladstone auszuführen die Güte hatte, sind folgende:

Specifisches Gewicht ($t = 25.2$) = 1.0425,

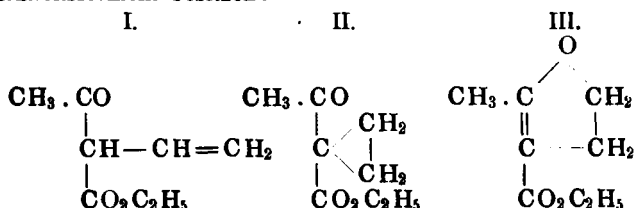
Lichtbrechungsvermögen für A = 1.4383,

„ „ D = 1.4441,

„ „ H = 1.4629.

	Gefunden	Berechnet
Brechungsäquivalent A	65.59	64.6
Dispersionsäquivalent H—A	3.68	2.92

Der Aether $C_8H_{12}O_3$ kann nun seiner Entstehung nach 3 Constitutionsformeln besitzen:



Formel I wäre ein Vinylacetessigäther,

Formel II wäre ein Acetyltrimethylencarbonsäureäther,

während Formel III einen sauerstoffhaltigen Ring enthält.

Zwischen diesen drei Formeln kann man mit Hülfe der magnetischen Rotation sehr scharf entscheiden.

Die berechnete Molecular-Rotation von Vinylacetessigäther (d. h. Allylacetessigäther — CH_2) = 9.360, die eines Körpers von der Formel III ist 9.100.²⁾

¹⁾ Diese Zahlen sind, aus Gründen, welche in einer ausführlichen Publication besprochen werden sollen, etwas zu hoch ausgefallen. Die wirkliche Mol.-Rotation dieses Körpers ist wahrscheinlich etwa 8.31.

²⁾ Die Molecular-Rotation eines solchen Körpers kann man sehr annähernd berechnen, wenn man von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$$

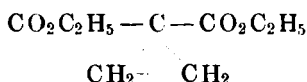
(Molecular-Rotation = 10.123) den Werth der CH_2 -Gruppe (1.023) abzieht.

Der Aether $C_8H_{12}O_3$ kann daher weder ein Vinylderivat sein, noch einen sauerstoffhaltigen Ring enthalten.

Er ist daher wahrscheinlich Acetyltrimethylencarbonsäureäther.

Das weitere Studium der Molecular-Rotation dieses Körpers bestätigt diese Annahme.

Ist dieser Aether ein Acetyltrimethylencarbonsäureäther, so muss er offenbar eine dem Trimethylendicarbonsäureäther



ganz analoge Constitution besitzen, d. h. die Gruppe $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = \end{array}$

muss in beiden Aethern enthalten sein und daher in beiden Fällen den gleichen Werth haben.

Dies ist nun auch in der That der Fall. Zieht man von der Molecular-Rotation des Trimethylendicarbonsäureäthers (= 9.166) den Werth zweier Carbäthoxylgruppen ab (= etwa 6.26), so erhält man

als Molecular-Rotation der Gruppe $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = \end{array}$ die Zahl 2.906.

Zieht man jetzt in ähnlicher Weise von der Molecular-Rotation des Acetyltrimethylencarbonsäureäthers den Werth einer Acetyl- und einer Carbäthoxylgruppe (= etwa 5.38) ab, so ergibt sich als Molecular-Rotation der Gruppe

$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = \end{array}$ die Zahl 3.056.

Es ist also klar, dass beide Aether die gleiche Gruppe $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = \end{array}$

enthalten und daher Trimethylenderivate sein müssen.

Um nun auf chemischem Wege die Richtigkeit der Auffassung dieses Körpers als Acetyltrimethylencarbonsäureäther zu bestätigen, haben wir denselben einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Wie schon in einer früheren Abhandlung¹⁾ erwähnt wurde, verbindet sich der Acetyltrimethylencarbonsäureäther leicht mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und Bildung eines sehr dicken Oeles, welches noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bessere Resultate erhält man, wenn man statt mit dem Acetyltrimethylencarbonsäureäther mit dem Benzoyltrimethylen arbeitet.

Die Acetyltrimethylen- und Benzoyltrimethylencarbonsäuren sind höchst wahrscheinlich analog constituirte Verbindungen. Das Ben-

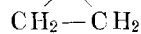
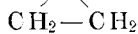
¹⁾ Journ. Chem. Soc. XLVII, 845.

zoyltrimethylen verbindet sich mit Hydroxylamin sehr leicht unter Wasseraustritt und Bildung des Benzoyltrimethylenoxims¹⁾.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Benzoyltrimethylen und die Benzoyltrimethylen-carbonsäure, wie die Acetyltrimethylen-carbonsäure eine Ketogruppe enthalten.

Bei den verschiedenen Versuchen, welche zum Zweck der Ermittlung der Constitution dieser Körper angestellt wurden, ist besonders das Product der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf den Acetyltrimethylen-carbonsäureäther eingehend untersucht worden.

Zum gleichen Resultate kommt man, wenn man von den beiden Aethern $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} - \text{C} - \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$ und $\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 - \text{C} - \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$



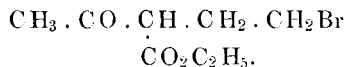
den Werth des Acetessigäthers ($-\text{H}_2$) resp. des Malonsäureäthers ($-\text{H}_2$) abzieht.

Man erhält dann als Werth der Gruppe $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ die Zahlen

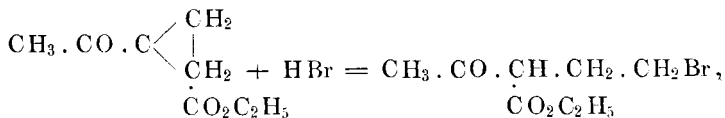
2.443 resp. 2.264.

Aehnliche Schlussfolgerungen lassen sich, wenn auch nicht mit solcher Schärfe, aus den Messungen des Herrn Dr. Gladstone ableiten, und man kann daher mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass das erste Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther wirklich Acetyltrimethylen-carbonsäureäther ist.

ω -Bromäthylacetessigäther,



Der Acetyltrimethylen-carbonsäureäther verbindet sich sehr leicht mit Bromwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung und Bildung von ω -Bromäthylacetessigäther nach der Gleichung:



eine Reaction, welche der Bildung der ω -Bromäthylmalonsäure²⁾ aus der Trimethylen-dicarbon-säure ganz analog ist.

Um den Bromäthylacetessigäther darzustellen, löst man den reinen Acetyltrimethylen-carbonsäureäther unter starker Abkühlung in der 3fachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.85),

¹⁾ Journ. Chem. Soc. XLVII, 845.

²⁾ Fittig und Röder, Diese Berichte XVI, 2593.

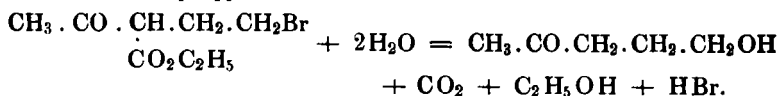
lässt dann etwa 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst in Eiswasser.

Der Bromäthylacetessigäther scheidet sich sofort als schweres Oel ab, welches durch Extrahiren mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der nahezu reine Körper als schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches für die Analyse behufs Entfernung von Spuren von Bromwasserstoffsäure über festem Kali im Vacuum einige Zeit stehen gelassen wurde.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{13}BrO_3$ nur annähernd übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
Br	33.47	32.89 pCt.

Der Bromäthylacetessigäther ist ein camphorähnlich riechendes Oel, welches nicht destillirbar ist. Beim Stehen an der Luft färbt es sich nach und nach bräunlich unter Entwicklung von etwas Bromwasserstoffsäure. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein bromfreies bei 195° siedendes Oel, welches alle Eigenschaften des Aethylacetessigäthers besitzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird der Bromäthylacetessigäther leicht zersetzt unter Bildung von schwer fassbaren Producten. Bessere Resultate wurden bei der Verseifung mit Salzsäure erhalten, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure der Acetopropylalkohol entsteht.



Acetopropylalkohol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 OH$.

Kocht man ein Gemisch von 20 g Bromäthylacetessigäther, 5 g concentrirter Salzsäure und 20 g Wasser etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, so löst sich das Oel nach und nach auf unter Bildung einer grünlich gefärbten, klaren Flüssigkeit. Um das Product der Reaction zu isoliren, wird die Masse mit festem kohlen-saurem Kali gesättigt und das dabei sich ausscheidende Oel mit Aether mehrmals extrahirt. Nach dem Trocknen über kohlen-saurem Kali und Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Acetopropylalkohol¹⁾ als ein dunkelbräunlich gefärbtes Oel, welches durch Destillation nicht gereinigt werden kann.

¹⁾ Die Entstehung dieses Acetopropylalkohols ist der von Lipp (Diese Berichte XVIII, 3275) beobachteten Bildung des Acetobutylalkohols aus dem Brompropylacetessigäther analog.

Die Reinigung dieses Alkohols bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Als beste Reinigungsmethode erwies sich die folgende.

Schüttelt man den rohen Alkohol mit etwa der 5fachen Menge Wasser, so löst er sich darin fast klar auf, und die Lösung kann durch Filtriren von öligen Beimengungen leicht befreit werden. Schüttelt man jetzt die stark gefärbte Flüssigkeit etwa dreimal mit ganz reinem Aether aus, so gehen die Verunreinigungen in den Aether über, während der grösste Theil des Acetopropylalkohols in Lösung bleibt.

Um diesen zu gewinnen, sättigt man die wässrige Flüssigkeit mit kohlen saurem Kali und extrahirt das abgeschiedene Oel mehrmals mit Aether. Nach dem Trocknen über kohlen saurem Kali und Abdestilliren des Aethers erhält man ein nur schwach gefärbtes, sehr dickes Oel, welches nahezu reiner Acetopropylalkohol ist. Durch Wiederholung dieser Reinigung wurde schliesslich ein farbloses Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

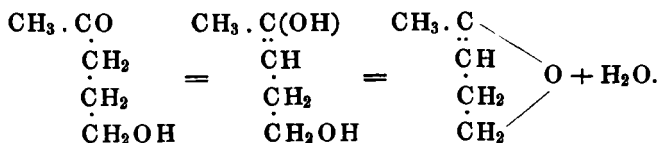
	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$		
C	58.82	59.57 pCt.
H	9.81	9.83 »

Dieser Ketonalkohol ist sehr unbeständig, weshalb bei der Analyse keine mit der Theorie sehr gut übereinstimmenden Zahlen resultirten. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und kann der Lösung durch Extrahiren mit Aether nur schwierig vollständig entzogen werden. Die wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung besonders beim Erwärmen sehr leicht, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Giebt man zu der wässrigen Lösung essigsäures Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich die Hydrazinverbindung als gelblich gefärbtes Oel sofort ab.

Ein interessantes Verhalten zeigt dieser Acetopropylalkohol beim Erhitzen.

Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein leicht flüchtiges, ätherisch riechendes Oel, welches wahrscheinlich ein Anhydrid ist.



Wenn wir bisher bei der geringen Quantität des uns zu Gebote stehenden Materials auch noch nicht entscheiden konnten, ob dieses Oel mit dem Acetyltrimethylen identisch oder isomer ist, so hoffen wir doch, durch die weitere Untersuchung diese Frage beantworten und

damit eine endgiltige Entscheidung über die Natur der Acetyltrimethylencarbonsäure beibringen zu können.

γ -Pentylenglykol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$.

Der Acetobutylalkohol lässt sich nach Lipp (loc. cit.) durch Reduction leicht in das entsprechende δ -Hexylenglykol überführen. Es war also sehr wahrscheinlich, dass der Acetopropylalkohol sich ebenso verhalten und ein γ -Pentylenglykol geben würde, welches durch geeignete Behandlung mit Bromwasserstoffsäure ein Dibromid von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ liefern sollte.

Giebt man zu der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Acetopropylalkohols Natriumamalgam hinzu, so tritt unter Erwärmung leicht Reduction ein. Um die Reduction zu beschleunigen, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad und giebt Natriumamalgam so lange hinzu, bis eine deutliche Wasserstoffentwicklung bemerkbar ist.

Während der Reduction scheidet sich immer eine kleine Quantität einer harzigen Masse ab, welche durch Filtriren leicht entfernt werden kann. Das farblose Filtrat wird nun mit kohlensaurem Kali übersättigt und das sich ausscheidende Glykol mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Pentylenglykol in nahezu reinem Zustande. Unterwirft man dieses Oel der fractionirten Destillation, so geht, wenn man sehr rasch destillirt, der grösste Theil als ein farbloses Oel zwischen 210 — 220° über. — Dabei zersetzt sich aber stets ein Theil in Wasser und das Anhydrid des Glykols, so dass es sehr schwer war, ein Präparat zu bekommen, welches selbst annähernd stimmende Zahlen bei der Analyse lieferte. Die besten Zahlen wurden mit einem Präparat erhalten, welches durch Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas von Anhydrid möglichst befreit wurde.

	Berechnet für	Gefunden
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$		
C	57.69	58.07 pCt.
H	11.54	11.21 »

Das γ -Pentylenglykol bildet ein farbloses, sehr dickes Oel, welches in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist.

Erhitzt man dieses Glykol einige Zeit über seinen Siedepunkt, so destillirt neben Wasser ein leicht flüchtiges, farbloses Oel über, während in der Retorte eine bedeutende Quantität eines hochsiedenden Rückstandes zurückbleibt. Leichter und glatter erfolgt die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit 50 — 60procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Das Anhydrid des γ -Pentylenglykols bildet ein ätherisch riechendes, bei 78 — 83° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Berechnet für		Gefunden
CH ₃ . CH . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . O		
C	69.77	69.45 pCt.
H	11.62	11.55 »

Demnächst wurde die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Pentylenglykol untersucht. Mischt man das Pentylenglykol mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85), so löst es sich unter bedeutender Erwärmung leicht auf. Erwärmt man das Gemisch einige Zeit auf 80°, so wird allerdings ein Bromderivat gebildet, welches indessen nicht das gewünschte Dibromid, sondern das Monobromhydrin des γ -Pentylenglykols darstellt.

Berechnet für C ₅ H ₁₁ . Br O		Gefunden
Br	47.90	47.33 pCt.

Das Monobromhydrin des Pentylenglykols bildet ein farbloses Oel, welches im Vacuum (bei 150 mm) zwischen 144 — 145° übergeht.

Wegen Mangel an Material haben wir das Dibromhydrin noch nicht darstellen können, indessen hoffen wir diese Versuche im bald grösseren Maassstabe ausführen zu können.

545. M. Conrad und M. Guthzeit: Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker und Fruchtzucker.

[Mittheilungen aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ihrer ersten Abhandlung¹⁾ über die Darstellung der Lävulinsäure sind B. Tollens und A. v. Grote zu dem Resultate gelangt, dass die beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lävulinsäure ihre Entstehung hauptsächlich der Lävulose verdankt, da diese Zuckerart, für sich allein mit Schwefelsäure erhitzt, ergiebige Quantitäten jener Säure liefert, Dextrose dagegen hiervon nur schwer nachweisbare Spuren giebt, und da ferner bei der Zersetzung des Rohrzuckers neben Huminsubstanzen, Ameisensäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181.