

394. Rud. Fittig und Arnold Erlenbach: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure-Aethyläther.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

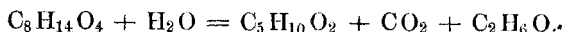
(Eingegangen am 26. Juni.)

Lässt man Monochloressigäther (100 g) langsam zu unter reinem Aether befindlichem Natrium (27 g) unter Eiskühlung tropfen, so wird unter sehr geringer Wasserstoffentwicklung das Natrium nahezu vollständig verbraucht und es bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus Kochsalz und der Natriumverbindung des Reactionsproductes besteht. Man kann den Niederschlag ohne wesentliche Zersetzung mit Aether auswaschen und trocknen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus ihm einen flüssigen, in Wasser nicht löslichen Aether ab, der unter 45 mm Druck bei 157° siedet, unter gewöhnlichem Luftdruck sich aber nicht destilliren lässt.

Diese Verbindung ist nach der Formel $C_8H_{13}ClO_4$ zusammengesetzt. Sie giebt in ätherischer Lösung mit Natrium glatt eine Natriumverbindung $C_8H_{12}ClO_4Na$, mit essigsaurem Kupfer eine aus Ligroin in feinen grünen Nadelchen krystallisirende Kupferverbindung.

Durch Behandeln in Eisessiglösung mit Zinkstaub bei 0° lässt sich in diesem Aether bei einiger Vorsicht leicht das Chlor gegen Wasserstoff austauschen. Man erhält so den chlorfreien Aether $C_8H_{14}O_4$ als eine wasserhelle, unter 14 mm Druck bei 106° constant siedende Flüssigkeit, die in Wasser ziemlich löslich ist, mit Natrium eine in Aether lösliche Natriumverbindung $C_8H_{13}O_4Na$, mit essigsaurem Kupfer eine in Aether, Chloroform, Benzol etc. leicht lösliche, schön krystallisirende Kupferverbindung $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$ (Schmp. 138°), mit essigsaurem Aluminium eine in Benzol leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Aluminiumverbindung giebt.

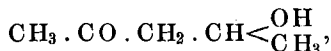
Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich dieser Aether leicht und quantitativ nach der Gleichung



Die neue Verbindung $C_5H_{10}O_2$ ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck constant bei 128° siedet, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist, aus dieser Lösung aber durch kohlenstoffsaures Kalium abgeschieden wird. Sie verbindet sich unter Freiwerden von Wärme mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen, aber leicht löslichen Verbindung. Aus ihrer wässrigen Lösung wird durch die Fischer'sche Phenylhydrazinlösung sofort eine schwach gelbliche flüssige Phenylhydrazinver-

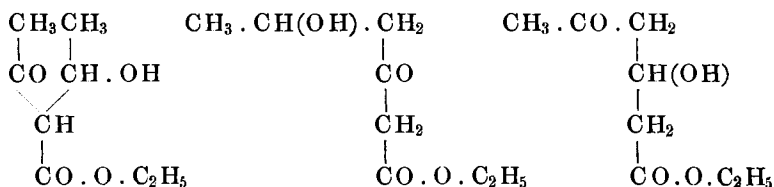
bindung ausgeschieden und auch mit Hydroxylamin giebt sie eine bis jetzt noch nicht genauer studirte Verbindung.

Das ganze Verhalten dieser Verbindung charakterisirt sie als einen Ketonalkohol, als Aceto-Isopropylalkohol



sie ist in jeder Hinsicht dem von Lipp (diese Berichte XVIII, 3275) dargestellten Acetobutylalkohol, der bei 154—155° siedet, analog, aber sie verhält sich freilich ganz anders als die von Perkin jr. (diese Ber. XIX, 2566, J. ch. soc. 1887, 702 und 1888, 190) für Acetopropyl- und Acetobutylalkohol gehaltenen dickflüssigen, nicht oder erst bei sehr hoher Temperatur destillirbaren Flüssigkeiten; allein Körper von so einfacher Constitution können, aller Analogie nach, unmöglich die ihnen von Perkin zugeschriebenen Eigenschaften besitzen und daran ändert auch der Umstand nichts, dass Perkin aus seinem Acetopropylalkohol Lävulinsäure erhalten hat.

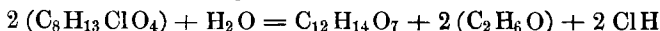
Bestätigt sich die Annahme, dass der zuletzt erwähnte Körper Aceto-Isopropylalkohol ist, woran wohl kaum zu zweifeln ist, so kommt dem Aether $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus welchem er durch glatte Spaltung entsteht, eine der sehr ähnlichen Formeln



zu, von denen die letzte, der Metallverbindungen wegen, nur wenig wahrscheinlich ist, und die ursprüngliche, aus dem Chloressigäther sehr glatt entstehende Verbindung ist das Monochlorsubstitutionsproduct dieses hydrirten Acetyl-Acetessigäthers.

Wir gehen einstweilen nicht weiter auf theoretische Betrachtungen ein und wollen nur bemerken, dass die empirischen Formeln aller oben erwähnten Verbindungen durch eine sehr grosse Anzahl von vollständigen Analysen festgestellt ist und dass dieselben nicht, wie wir anfänglich für möglich hielten, zwei Wasserstoffatome weniger enthalten. Uebrigens sind die Eigenschaften aller dieser Körper auch von denen der von Combes aus Chloracetyl erhaltenen ganz verschieden.

Eine sehr merkwürdige Zersetzung erleidet der gechlorte Aether, wenn man ihn längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung lässt. Er verwandelt sich dann glatt nach der Gleichung



in eine in Wasser wenig lösliche, in prachtvollen langen gelben Nadeln (Schmp. 139.5°) krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{12}H_{14}O_7$, die dadurch sehr charakterisirt ist, dass die kleinste Menge beim Erwärmen mit Wasser dieses sofort intensiv blauviolett, bei längerem Kochen aber gelb färbt, während nur sehr wenig davon in Lösung geht und beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisirt.

Der allgemeine Charakter dieser Verbindung ist der einer in ihren Salzen nicht sehr beständigen zweibasischen Säure, wir haben das unlösliche amorphe Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_7Ba$, und das gleichfalls in Wasser unlösliche, aber beim Stehen mit Alkohol krystallirende Calciumsalz, $C_{12}H_{12}O_7Ca$, analysirt.

Es ist wahrscheinlich, dass die Condensation hier ähnlich, wie bei der Bildung des Succinylobernsteinsäure-Aethers aus Bromacetessigäther stattfindet. Jedenfalls liegen hier neue und sehr interessante Synthesen vor, die wir weiter verfolgen und aufklären werden.

Strassburg, den 24. Juni 1888.

395. H. v. Pechmann und R. Otte: Ueber einige Homologe des Diacetyls.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Aus substituirtten Acetessigäthern resp. den daraus gewonnenen Nitrosoketonen lassen sich nach dem von dem Einen von uns angegebenen Verfahren Homologe des Diacetyls darstellen, welche aus dem letzteren durch Variation einer Acetylgruppe hervorgehen. Von diesen Verbindungen sind im Anschluss an die früher beschriebenen Anfangsglieder der Reihe, nämlich:

Diacetyl.	Siedepunkt 88°	und
Acetylpropionyl	»	108°

bis jetzt die folgenden dargestellt worden:

Acetylbutyryl	Siedepunkt 128°
Acetylisobutyryl	» 116° (vorläufig bestimmt)
Acetylisovaleryl	» 137.5°
Acetylisocapronyl	» 165° (vorläufig bestimmt)
Acetylcrotonyl	