

*o*-Nitrophenylpropionsäureäthyläther verbindet sich ebenfalls sehr leicht mit Diazoessigäther. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, das stickstoffhaltige Zwischenproduct zu isoliren. Bei Wasserbadtemperatur schon verläuft die Reaction explosionsartig unter Stickstoffabspaltung.

Sehr wahrscheinlich vereinigt sich Diazoessigäther, wie mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther, direct mit allen Körpern, welche in offner Kette mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

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

(Zweite Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor kurzem (diese Berichte XXI, 2138) haben wir eine Verbindung  $C_5H_{10}O_2$  beschrieben, die wir nach ihren Eigenschaften für Aceto-Isopropylalkohol hielten. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir zunächst versucht, aus ihr Ester herzustellen, allein vergeblich. Essigsäure-Anhydrid wirkte selbst bei  $150^0$  nicht ein; bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid entwickelte sich allerdings Salzsäure, aber aus dem Product liess sich auf keine Weise ein Ester gewinnen. Bei der Destillation des längere Zeit mit Sodalösung behandelten Productes fand selbst im Vacuum Zersetzung unter Bildung von viel Benzoësäure statt.

Ein weiterer Versuch, die Verbindung durch Oxydation mit sehr verdünntem Chromsäure-Gemisch in der Kälte in das Acetylaceton von Combes zu verwandeln, war ebenfalls erfolglos, es hatte sich nur Essigsäure und vielleicht etwas Ameisensäure gebildet, obgleich kein Ueberschuss von Chromsäure angewandt und ein Theil der Verbindung noch unverändert geblieben war.

Ein sehr überraschendes Resultat endlich ergab sich, als wir versuchten, die Verbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung bei  $0^0$  in den zweisäurigen Alkohol  $C_5H_{12}O_2$  zu verwandeln. Dabei trat ein sehr penetranter Geruch auf und beim Abdestilliren zeigte sich, dass im Wesentlichen nur niedrig siedende Producte entstanden waren, welche sich aus dem Destillat mit kohlensaurem Kalium abscheiden und durch mehrmalige

Destillation leicht in Aceton und Aethylalkohol zerlegen liessen. Dem letzteren war als secundäres Product, wie die fractionirte Destillation des daraus bereiteten Jodürs ergab, eine kleine Menge von Isopropylalkohol beigemischt. Der Wasserstoff hatte also bei 0° die Verbindung nach der Gleichung



gespalten. Dieses merkwürdige Verhalten machte es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung Oxäthyl,  $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , enthalte, wenn gleich, so viel wir wissen, niemals bei Aethern von Alkoholen eine derartige leichte Spaltbarkeit beobachtet ist und diese eigentlich unseren Anschauungen von der grossen Beständigkeit der eigentlichen Aether widerspricht. Enthält die Verbindung aber Oxäthyl, so kann ihr, da sie sicher ein Keton ist und neben dem Alkohol bei der Spaltung Aceton liefert, nur die Formel



zukommen. Dieser Körper, der Acetol-Aethyläther ist aber von Henry (Compt. rend. 93, 421) bereits dargestellt und die Angaben dieses Chemikers über Siedepunkt, spec. Gewicht etc. stimmen mit unsern Beobachtungen vollständig überein. Unsere Verbindung besitzt auch die das Acetol und seine Derivate charakterisirenden stark reducirenden Eigenschaften. Aus einer Lösung von essigsäurem Kupfer scheidet sie sogar schon in der Kälte und ohne Zusatz von Alkali, nach einiger Zeit rothes Kupferoxydul ab.<sup>1)</sup>

Auf die Reaction, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Chloressigäther stattfindet, wird dadurch ein ganz neues Licht geworfen. Sie verläuft offenbar, wie die Einwirkung des Natriums auf den nicht gechlorten Aether, und das erste Product wird ein Dichloracetessigäther

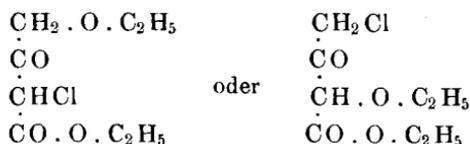


<sup>1)</sup> Methoxyl- und Aethoxylverbindungen homologer Ketone sind von James (Ann. Chem. Pharm. 231, 235) und von Isbert (Ann. Chem. Pharm. 234, 195) aus den Chlorsubstitutionsproducten des Methyl-, Aethyl- und Diäthylacetessigäthers dargestellt und kurz beschrieben worden. Es muss indess bemerkt werden, dass die Siedepunkte dieser Körper niedriger liegen, als der von Henry's und unserer Verbindung. Die Zusammenstellung

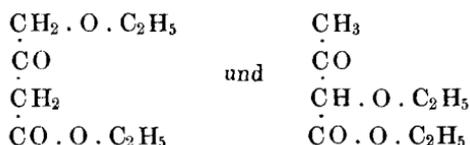
|  |              |
|--|--------------|
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  | Siedep. 128° |
| $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$                            | » 100—105°   |
| $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ | » 112—115°   |

erweckt grosse Zweifel, dass die drei Körper wirklich analog constituirt und in dem dem durch die Formeln ausgedrückten einfachen Verhältniss der Homologie stehen. Die Bemühungen von Wedel (Ann. Chem. Pharm. 219, 93) und Mewes (Ann. Chem. Pharm. 245, 66) aus Chlor- und Bromacetessigäther die einfacheren Verbindungen darzustellen, die mit den unsrigen hätten identisch sein müssen, sind ja leider erfolglos geblieben.

sein, der aber durch das gleichzeitig gebildete Natriumäthylat in die Aethoxylverbindung



umgewandelt wird und das ist die von uns beschriebene Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_4$ . Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln gestatten unsere bisherigen Versuche noch nicht, denn die beiden chlorfreien Aether

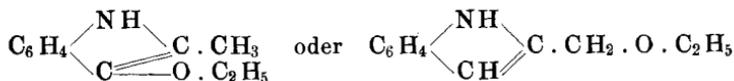


müssen bei der Spaltung den gleichen Acetol-Aethyläther geben.

In unsererer vorigen Mittheilung haben wir kurz der Phenylhydrazinverbindung des nunmehr als Acetol-Aethyläther erkannten Körpers Erwähnung gethan. Diese Verbindung, ein schwach gelbliches, in Wasser unlösliches, unter 16 mm Druck bei  $165^\circ$  ohne Zersetzung siedendes Oel von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} = \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , haben wir, als wir noch glaubten, Aceto-Isopropylalkohol unter den Händen zu haben, mit einem Ueberschuss der Fischer'schen Phenylhydrazinlösung in wässrig-alkoholischer Lösung auf  $80-90^\circ$  erhitzt, um zu erfahren, ob eine weitere Einwirkung stattfindet und etwa den Osazonen entsprechende Verbindungen entstehen. In der That war die Phenylhydrazinverbindung dadurch vollständig verändert und beim Erkalten schied sich in der Röhre in sehr reichlicher Menge ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei ab, der beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol grosse farblose, rundum ausgebildete durchsichtige Krystalle (Schmelzpunkt  $142.5^\circ$ ) lieferte, aber die vollständige Analyse, welche für den Körper die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$  ergab, zeigte dass das überschüssige Phenylhydrazin nicht eingewirkt, sondern sich von der angewandten Verbindung nur 1 Molekül Ammoniak abgespalten hatte. Ein Controlversuch, bei welchem die Phenylhydrazinverbindung in der gleichen Weise ohne Phenylhydrazin nur mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von essigsaurem Natrium, etwas Kochsalz und einigen Tropfen Essigsäure auf  $80-90^\circ$  erwärmt wurde, ergab deshalb auch das gleiche Resultat.

Eine solche Abspaltung von Ammoniak aus den Phenylhydrazinverbindungen der Ketone und Ketonsäuren findet bei den sehr interessanten Indolsynthesen von E. Fischer statt. Es ist danach

einigermaassen wahrscheinlich, dass unsere Verbindung ein Oxäthyl-Methylindol



ist. Ueberraschend aber ist im Vergleich mit den Versuchen von Fischer, bei welchen mit Chlorzink auf hohe Temperatur erhitzt werden muss, wie ausserordentlich leicht hier die Ammoniakabspaltung stattfindet.

Strassburg, den 10. August 1888.

#### 489. Gustav Glock: Ueber *p*-Tolenylimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor mehreren Jahren hat Hr. Pinner in zahlreichen Arbeiten gezeigt, dass die Verseifung der Nitrile in verschiedenen Phasen verläuft, dass die Producte derselben bei Anwendung wässriger Säuren nicht fassbar sind, sich aber wohl bei Anwendung absolut alkoholischer Salzsäure isoliren lassen. Diese Methode zur Darstellung des Imidoäther habe ich mit Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Pinner auf einige in dieser Richtung noch nicht untersuchte Nitrile angewendet.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *p*-Tolenylimidoäthers diene reines *p*-Tolunitril, das nach der Sandmeyer'schen Methode aus *p*-Toluidin bereitet worden war. Zu einer heissen, wässrigen Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium wurde unter stetem Umschütteln des Kolbens die äquivalente Menge Diazotoluolchlorid langsam zugegossen. Die Masse wurde mit Wasserdampf destillirt und hierdurch das *p*-Tolunitril sofort in reinem Zustand gewonnen. Es wurde bereits im Kühler fest und schmolz bei 28.5°.

Um dieses Nitril in den Imidoäther überzuführen, wurden 150 g in 65 g absolutem Alkohol und ca. 40 g Aether gelöst und unter Kühlung 100 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die entstandene Reaktionsmasse blieb einige Stunden gut verschlossen stehen, wobei keine Veränderung eintrat. Erst als sie in eine flache Schale gegossen und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gestellt wurde, stiess sie lebhaft Salzsäure aus und erstarrte alsdann zu glasglänzenden Prismen. Zur Entfernung etwa nach anhaftenden, unveränderten Nitrils wurden dieselben mit wasserfreiem Benzol gewaschen, durch Absaugen rasch davon getrennt und im Vacuumexsiccator getrocknet.