

Strahle von *B* nach *A*, doch nur so lange, als der Hohlstöpsel bei b_3 geöffnet ist; der Zufluss hört sofort auf, wenn man durch eine kurze Drehung denselben schliesst. So wie man ihn wieder öffnet, fängt auch wieder der Heber an zu wirken; man kann den Zufluss der Säure also ebenso gut wie mit einem Glashahne reguliren. Das Fehlen eines Glashahnes ist auch ein nicht zu unterschätzender Vorzug des Apparates. Gewiss hat Zulkowsky Recht, wenn er sagt: »Die Glashähne sind unstreitig die schwachen Seiten eines jeden Apparates und dieses umso mehr, je öfter sie benutzt werden«.

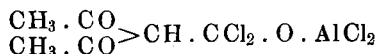
Frankfurt a/M. Chem. Labor. des phys. Vereins.

205. L. Claisen und E. F. Ehrhardt: Ueber die Darstellung des Acetylacetons und seiner Homologen.

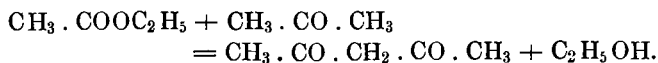
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. April.)

Vor einiger Zeit fand A. Combes¹⁾, dass das einfachste unter den β -Diketonen, das Acetylaceton oder Diacetylmethan, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, erhalten werden kann, indem man Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid einwirken lässt und die zunächst entstehende Aluminiumverbindung



mit Wasser zersetzt. Dieses Verfahren, so interessant es in theoretischer Hinsicht ist, bietet in der Ausführung einige Unbequemlichkeiten und wir haben daher versucht, ob jenes Diketon sich nicht leichter und mit besserer Ausbeute aus Aceton und Essigäther durch Einwirkung von Natriumäthylat würde bereiten lassen:



Einige daraufbezügliche Vorversuche waren, auf Veranlassung des Einen von uns, schon vor anderthalb Jahren von Hrn. L. Fischer angestellt worden, aber mit wenig günstigem Resultat; es hatte sich

¹⁾ Ann. chim. phys. 1887, S. 199; vergl. auch Gustavson, Journ. für pract. Chem. 37, S. 108.

gezeigt, dass bei der Behandlung des Gemisches mit alkoholischem Natriumäthylat fast nur das Aceton angegriffen und in die bekannten Condensationsproducte übergeführt wird. Der Versuch wurde dann dahin abgeändert, dass wir alkoholfreies feingepulvertes Natriumäthylat in eine ätherische, stark abgekühlte Lösung von Aceton und Essigäther eintrugen, nach einiger Zeit Eiswasser zufügten und die aufschwimmende ätherische Schicht mitsammt den darin gelösten neutralen Condensationsproducten von der wässerig-alkalischen Lösung trennten; letztere, mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat versetzt, schied in mässiger Menge einen blauen krystallinischen Niederschlag ab, welcher sich durch seine Zusammensetzung als das erwartete Kupfersalz des Acetylacetons $(C_5H_7O_2)_2Cu$ zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	45.98	45.97	—	»
H	5.36	5.35	—	»
Cu	24.14	23.78	24.03	»

Auf die Beschreibung des Salzes kann hier verzichtet werden, da es inzwischen auch von Combes dargestellt und eingehender studirt worden ist; wir wollen nur bemerken, dass dasselbe Verfahren, die vorherige Abscheidung der Diketone als Kupfersalze, uns auch in den folgenden Fällen gute Dienste geleistet hat, indem es gestattet, die Diketone leicht und vollständig von den gleichzeitig gebildeten neutralen Ketoncondensationsproducten zu trennen.

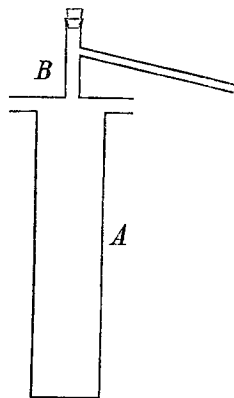
Eine wesentlich bessere Ausbeute kann, wie sich bei Wiederaufnahme dieser Versuche zeigte, erzielt werden, wenn man statt des Aethers als Verdünnungsmittel überschüssigen Essigäther anwendet und die Einwirkung statt unter Abkühlen in der Wärme vornimmt. Nach folgendem Verfahren haben wir uns in einigen Tagen mehrere Hundert Gramm des Diketons bereiten können. Je 70 g feingepulvertes Natriumäthylat ¹⁾ werden mit 250 ccm Essigäther übergossen und die

¹⁾ Bei allen diesen Synthesen ist es zweckmässig, frisch bereitetes Natriumäthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung in einem heissen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen wird. Das Natriumäthylat lässt sich schlecht aufbewahren, ausser in zugeschmolzenen Glaskolben; es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Sauerstoff zu absorbiren, wohl unter Bildung von essigsauerm Salz. Zur Darstellung des alkoholfreien (bei 200° im Wasserstoffstrom getrockneten) Productes sind, falls es sich um grössere Mengen handelt, Glasgefässe wenig geeignet, da sie häufig springen und auch kein gleichmässiges Erhitzen der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibenden porösen und die Wärme schlecht leitenden Masse gestatten. Ich habe mich mit Vortheil eines dem bekannten Frankland'schen Zinkäthyldigestor nachgebildeten Kupfercylinders von der hier

Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; hierzu lässt man (so, dass die Flüssigkeit in stetem Sieden verbleibt) eine Lösung von 75 ccm Aceton in 100 ccm Essigäther allmählich zufließen. Nach einstündigem Erwärmen wird erkalten gelassen, in Eiswasser (etwa 1½ L) eingegossen, gut durchgeschüttelt und der aufschwimmende Essigäther von der alkalischen Lösung getrennt. Zu letzterer fügt man nach Ansäuern mit Essigsäure eine concentrirte (heiss gesättigte) Lösung von 100 g Kupferacetat, lässt einige Zeit stehen und saugt den entstandenen Niederschlag von Acetylacetonkupfer an der Pumpe ab. Die Ausbeute an letzterem beträgt für jede Portion etwa 30—40 g.

Noch einfacher kann nach Versuchen, welche Hr. Zedel im letzten Semester anstellte, das Acetylaceton durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung von Aceton in überschüssigem Essigäther erhalten werden. 5.8 Theile Aceton werden in 30 bis 35 Theilen Essigäther gelöst und der gut abgekühlten Mischung 2.3 Theile Natrium in Form von feinem Draht zugefügt. Das Ganze wird zunächst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der grösste Theil des Natriums verschwunden ist, und schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschieht in der vorhin beschriebenen Weise. Die Ausbeute an Acetylaceton beträgt gegen 50—60 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetons ¹⁾.

skizzirten Form bedient, welcher einige Liter fasst und in ein entsprechend geformtes Oelbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel (B) verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingiessen der Natriumäthylatlösung und zum nachherigen Ueberleiten des Wasserstoffes, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillirenden Alkohol angelöthet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückflusskühler versehenen Glaskolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparat abdestillirende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat nachgefüllt u. s. w. bis dieser ganz mit trockenem Natriumäthylat angefüllt ist. Auf diese Weise kann man sich, unter Anwendung einer verhältnissmässig geringen Menge Alkohol, in einigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Productes bereiten.



Claisen.

¹⁾ Die Anwendung von reinem Aceton ist in diesem Falle nicht nöthig, wir haben das gewöhnliche Kahlbaum'sche Aceton vom Siedepunkt 56 bis 58° ganz brauchbar gefunden. Der Essigäther hingegen muss alkoholfrei sein, da sonst die Reaction zu stürmisch wird.

Um aus dem Kupfersalz das Diketon selbst darzustellen, wird ersteres noch feucht in Wasser eingetragen, Aether zugegeben und unter stetem Umschütteln so lange verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis das Kupfersalz sich gelöst hat. Das Ausschütteln mit Aether wird noch einigemal wiederholt¹⁾, worauf man den ätherischen Auszug über Chlorcalcium trocknet und den Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht aus fast reinem Acetylaceton, welches beim Rectificiren innerhalb weniger Grade (bei etwa 135—142°) übergeht. Aus 100 g Kupfersalz wurden in der Regel 60—65 g Acetylaceton erhalten.

Acetyl-Mesityloxyd. — Neben dem Acetylaceton wird, sowohl bei Anwendung von metallischem Natrium wie auch von Natriumäthylat, noch ein zweiter Körper gebildet, welcher ganz ähnliche Eigenschaften wie jenes besitzt, sich auch in Alkalien löst und daher gleichfalls in die durch Zufügen von Eiswasser entstehende alkalisch-wässrige Lösung übergeht²⁾. Wenn man letztere, statt sie mit Kupferacetat zu fällen, mit Essigsäure ansäuert, mit Aether ausschüttelt und den ätherischen Auszug der Destillation unterwirft, so steigt, nachdem das Acetylaceton übergegangen ist, das Thermometer rasch bis auf 200°, und aus dem dann noch vorhandenen Rückstand kann durch mehrmaliges Rectificiren ein Körper isolirt werden, welcher als farbloses Oel constant bei 204—206° siedet und die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_2$ besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	68.57	68.02 pCt.
H	8.57	8.75 »

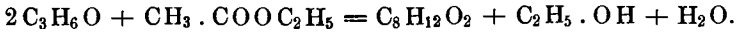
Dieser Körper zeigt alle Charaktere eines β -Diketons; er löst sich in wässrigen Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden; mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung; Kupferacetat fällt aus seiner wässrig-alkoholischen Lösung ein schön krystallinisches, olivengrünes Kupfersalz, welches bei 123° schmilzt und in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin leicht löslich ist. Die Analyse dieses Salzes führte zu der der Zusammensetzung des Oels entsprechenden Formel $C_{16}H_{22}O_4Cu$ resp. $(C_8H_{11}O_2)_2Cu$:

	Berechnet	Gefunden
C	56.30	56.00 pCt.
H	6.45	6.67 »
Cu	18.48	18.61 »

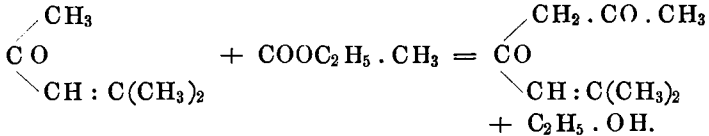
¹⁾ Nach Combes kann das Acetylaceton leichter durch Chloroform der wässrigen Lösung entzogen werden.

²⁾ Dieser Körper wird zwar auch durch Kupferacetat gefällt, aber nur aus concentrirter Lösung; verfährt man wie oben angegeben, so besteht der Niederschlag fast nur aus Acetylacetonkupfer, während dieses zweite Diketon in Lösung bleibt.

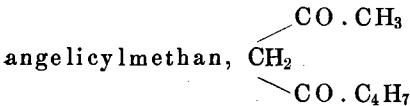
Es liegt also ein Körper vor, der aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Essigäther durch gleichzeitigen Wasser- und Alkoholaustritt entstanden ist:



Da immer ein Theil des Acetons in Mesityloxyd verwandelt wird, lag es am nächsten anzunehmen, dass diese zweite Verbindung durch Einwirkung des Essigäthers auf zunächst entstandenes Mesityloxyd gebildet worden sei:



Es wurde daher die Einwirkung von Natriumäthylat (resp. Natrium, welches auch in diesem Falle geeigneter ist) auf ein Gemenge von Essigäther und Mesityloxyd untersucht und dabei ein Körper erhalten, der sich durch seinen Siedepunkt, den Schmelzpunkt des Kupfersalzes und alle sonstigen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem erstgewonnenen Producte erwies. Die Verbindung ist also in der That nichts anderes als Acetmesityloxyd oder Acetyl-



Was die gleichzeitig gebildeten Condensationsproducte des Acetons betrifft, so konnte ausser Mesityloxyd und Isophoron¹⁾ noch ein dritter Körper isolirt werden, welcher bei 238—242° siedet, das spec. Gewicht 0.935 besitzt und nach der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ zusammengesetzt ist.

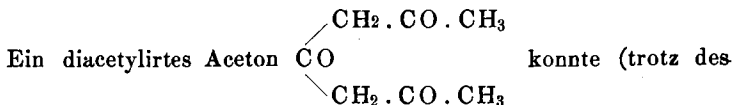
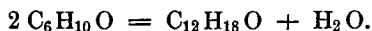
	Berechnet	Gefunden
C	80.90	80.70 pCt.
H	10.11	10.02 »

Dieser Körper, vielleicht identisch mit dem von Pinner²⁾ beschriebenen und als Nebenproduct bei der Phorondarstellung erhaltenen Xyliton, ist ein Condensationsproduct des Mesityloxyds; er entsteht

¹⁾ Pinner, welcher die Identität des durch Salzsäure aus Aceton erzeugten Mesityloxyds mit dem durch Alkalien gebildeten nachwies, glaubt daraus auch auf die Identität der beiden Phorone schliessen zu dürfen. Mir scheint indess dieses durch Natriumäthylat entstehende flüssige Phoron wesentlich andere Eigenschaften zu besitzen als die mittelst Salzsäure zuerst von v. Baeyer dargestellte krystallinische Verbindung. Es siedet höher, hat einen anderen Geruch und scheint sich auch in chemischer Beziehung anders zu verhalten als das krystallinische Acetophoron.

²⁾ Diese Berichte XV, 589.

in reichlicher Menge, wenn man auf letzteres in ätherischer Lösung einige Zeit Natriumäthylat einwirken lässt. Seine Bildung kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



grossen Ueberschusses von Essigäther, den wir bei unseren Versuchen anwandten) in den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden. Schon in früheren Abhandlungen wurde auf die bemerkenswerthe Thatsache hingewiesen, dass, nachdem in die eine Methylgruppe des Acetons ein Säurerest eingeführt worden ist, der Wasserstoff der anderen Methylgruppe an Reactionsfähigkeit bedeutend verloren hat und nicht oder nur schwierig mehr gegen organische Radicale ausgetauscht werden kann. Gegen Aldehyde verhält sich das Aceton bekanntlich anders, indem der Wasserstoff beider Methylgruppen leicht durch Aldehydreste ersetzbar ist.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir noch das Verhalten einiger anderer aliphatischer Ketone gegen Essigäther studirt, und zwar zunächst solcher, welche entsprechend der Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ einerseits eine Methyl- und andererseits eine Methylengruppe mit dem Carbonyl verbunden enthalten. Bei den kohlenstoffreicheren dieser Körper, namentlich beim Methylhexylketon, musste das Verfahren etwas abgeändert werden, da die höhermolecularen Diketone schwächere Säuren sind als das Acetylaceton und in Folge dessen nur zum Theil in die durch Zufügen von Eiswasser entstehende alkalische Lösung eingehen, während die grössere Menge in der aufschwimmenden Essigätherschicht gelöst verbleibt. Es wurde daher, ohne die letztere zu entfernen, mit Essigsäure angesäuert, die aufschwimmende Schicht abgehoben, noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aether- und Essigätherlösungen aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde in wässrigem Alkohol gelöst, mit Kupferacetat versetzt und aus dem Kupfersalz in der bereits angegebenen Weise das Diketon dargestellt.



propionylmethan ist ein farbloses, bei 158° siedendes Oel, dessen specifisches Gewicht (bei 15°) 0.9538 beträgt. Die Kupferverbindung, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet feine blaue Nadeln, welche bei 179° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	49.83	49.86 pCt.
H	6.23	6.60 »
Cu	21.80	21.98 »

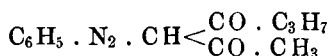
Acetylrtes Methylpropylketon CH_2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$ oder Acetyl-

butyrylmethan. Farbloses Oel, Siedepunkt 174—175⁰, spezifisches Gewicht bei 15⁰ 0.9411. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien hauptsächlich in essigsaures und buttersaures Salz. Das Kupfersalz, blaue Nadeln, schmilzt bei 160—161⁰.

Die Analyse des Diketons ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	65.63	65.52	66.00 pCt.
H	9.37	9.51	9.66 »

Zum Vergleich mit dem weiter unten erwähnten Butyrylaceton wurde noch die Benzolazoverbindung des Diketons



dargestellt; dieselbe krystallisirt in gelben, bei 55⁰ schmelzenden Prismen.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	12.07	12.26 pCt.

Acetylrtes Methylhexylketon CH_2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$ oder Acetyl-

heptoylmethan. Flüssig; Siedepunkt 228—229⁰. Das Kupfersalz, wie die vorhergehenden von blauer Farbe und krystallinisch, schmilzt¹⁾ bei 122⁰ und hat die Zusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Cu}$.

1) Die Schmelzpunkte der Kupfersalze nehmen mit steigendem Moleculargewicht immer mehr ab:

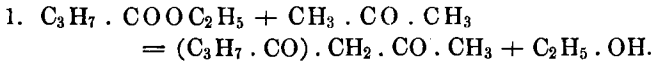
Kupfersalz des	Diacetylmethans, bei 200 ⁰ noch fest	
»	» Acetylpropionylmethans, Schmelzp.	179 ⁰
»	» Acetylbutyrylmethans, »	161 ⁰
»	» Acetylheptoylmethans, »	122 ⁰

Das Nämliche ist bei den halbaromatischen, halbaliphatischen Diketonen der Fall:

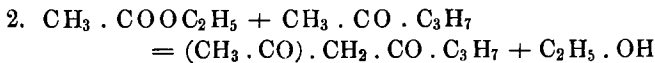
Kupfersalz von	Acetylacetophenon,	Schmelzp.	190 ⁰
»	» Propionylacetophenon,	»	148 ⁰
»	» norm. Butyrylaceto-	»	133 ⁰
»	» Isobutyrylaceto-	»	114 ⁰

	Berechnet	Gefunden
C	59.85	60.02 pCt.
H	8.48	8.54 »
Cu	15.71	15.97 »

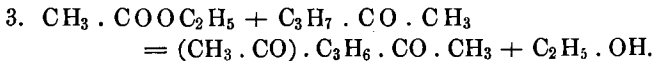
Bei der Formulirung dieser Diketone ist angenommen worden, dass der Acetylrest immer in die Methyl- und nicht in die Methylen-Gruppe des Ketons eintritt, was a priori allerdings sehr wahrscheinlich ist, da nach früher mitgetheilten Erfahrungen der Wasserstoff der ersteren Gruppe sehr viel beweglicher und leichter austauschbar ist als der der letzteren. Um dies indess auch in einem der vorigen Fälle mit Sicherheit nachzuweisen, haben wir noch die Einwirkung des Buttersäureäthers auf Aceton studirt, wobei die Reaction nur im Sinne folgender Gleichung verlaufen kann:



Zwischen Essigäther und Methylpropylketon hingegen wäre ausser der oben angenommenen Umsetzung:

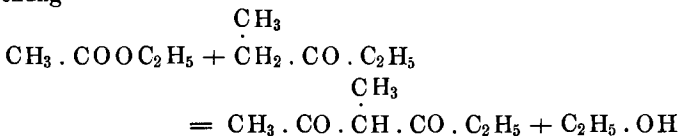


noch eine zweite denkbar, derart, dass der Acetylrest in die Methylen-Gruppe eintritt:

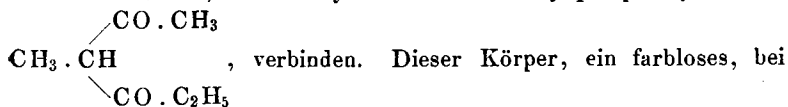


Im ersteren Falle müsste, wie leicht ersichtlich, das acetylrte Methylpropylketon identisch sein mit dem aus Aethylbutyrat und Aceton nach Gleichung 1. entstehenden Butyrylaceton, im letzteren Falle von demselben verschieden. Die Untersuchung hat nun gezeigt, dass die auf die eine und andere Weise erzeugten Körper vollkommen identisch sind; das Butyrylaceton siedet bei 174°; seine Kupferverbindung schmilzt bei 161°, seine Benzolazoverbindung bei 55°. Damit ist also sicher nachgewiesen, dass die Umsetzung in der oben angenommenen Weise vor sich geht.

Um festzustellen, ob Methylengruppen überhaupt im Stande sind, in gleicher Weise wie die Methylgruppen ein Wasserstoffatom gegen Säurereste auszutauschen, haben wir noch das Verhalten des Diäthylketons gegen Essigäther studirt und gefunden, dass beide Körper sich allerdings unter geeigneten Bedingungen nach der Gleichung



zu einem Diketon, einem unsymmetrischen Acetylpropionyläthan,

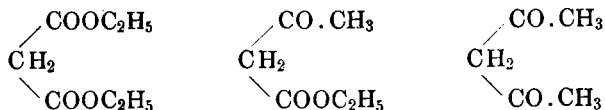


167–170° siedendes Oel, ist indess schwerer zu erhalten und namentlich auch schwieriger zu reinigen als die im vorigen beschriebenen Diketone. Wie leicht begreiflich, wird durch die Einwirkung des Natriums ein Theil des überschüssig angewandten Essigäthers in Acetessigäther verwandelt, welcher in allen vorigen Fällen durch Ausfällung des Diketons als Kupfersalz unschwer beseitigt werden konnte, da Acetessigäther bekanntlich nur mit ammoniakalischer Kupferlösung, nicht aber mit Kupferacetat ein Kupfersalz liefert. In diesem Falle nun zeigte sich, dass die durch Zufügen von Eiswasser zu dem Reactionsgemisch bereitete Lösung nach Ansäuern und Zufügen von Kupferacetat überhaupt keine Fällung gab. Es blieb also nichts übrig, als das Diketon mit Aether zu extrahiren und durch häufig wiederholte Destillation von dem nur wenig höher siedenden Acetessigäther so gut wie möglich zu trennen. Als wir es dann in wässrigem Alkohol lösten und ammoniakalische Kupferoxydlösung zufügten, fiel ein schön krystallinisches, blaues, bei 192° schmelzendes Kupfersalz aus, welches durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin von etwas beigemengtem Acetessigätherkupfer leicht getrennt werden konnte und sich bei der Analyse als die erwartete Verbindung $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Cu}$ zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden
C	52.99	52.84 pCt.
H	6.94	7.18 »
Cu	19.88	19.11 »

Der Umstand, dass das Acetylpropionyläthan, im Gegensatz zu den anderen Diketonen, mit Kupferacetat kein Kupfersalz bildet, ist von Interesse, wenn man damit das Verhalten vergleicht, welches andere die Atomcombination $-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-$ enthaltende Verbindungen gegen Kupferacetat resp. ammoniakalisches Kupferoxyd zeigen. Aus Malonsäureäther kann bekanntlich überhaupt kein Kupfersalz erhalten werden; Acetessigäther liefert ein solches nur mit ammoniakalischer Kupferlösung, während die Diketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ und die Ketoaldehyde $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ schon durch Kupferacetat gefällt werden. Vom Malonsäureäther aufwärts bis zu den Ketoaldehyden zeigt sich also eine stete Zunahme des sauren Charakters, was übereinstimmt mit den Schlussfolgerungen, die schon vor längerer Zeit von dem Einen von uns aus dem Verhalten dieser Verbindungen gegen Aldehyde abgeleitet wurden. Damals schon wurde

hervorgehoben, dass durch Säureradicalc wie Acetyl oder Benzoyl der Wasserstoff einer anliegenden Methyl- oder Methylengruppe viel stärker beeinflusst wird als durch die Carboxäthylgruppe und daraus geschlossen, dass von den drei Verbindungen



die letzte (damals noch nicht bekannte) die stärkste Säure sein müsste, wie dies durch die nachfolgenden Untersuchungen von E. Fischer, A. Combes und L. Claisen vollkommen bestätigt worden ist.

Damals wurde auch bereits auf die eigenthümliche Thatsache aufmerksam gemacht, dass, wenn in die Atomgruppierung $\text{—CO—CH}_2\text{—CO—}$ ein Alkylrest eintritt, das noch vorhandene Wasserstoffatom in seiner Reactionsfähigkeit sehr beeinträchtigt erscheint und viel schwerer gegen Metalle oder organische Radicale ausgetauscht werden kann. Benzaldehyd, welcher sich äusserst leicht mit Acetessig- und Malonsäureäther verbindet, wirkt auf Aethylacetessigäther und Aethylmalonsäureäther nicht oder in ganz anderer Weise ein. Acetessigäther ist in Alkalien leicht, Aethylacetessigäther nur schwierig und in einem grossen Ueberschusse löslich. Aehnliche Beobachtungen sind in neuerer Zeit von V. Meyer für die die Atomcombination $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ enthaltenden Körper gemacht worden; die an sich schon ziemlich geringe Neigung zur Salzbildung, welche diese Verbindungen zeigen, erlischt vollständig, nachdem ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch einen Alkylrest ersetzt ist. Am deutlichsten indess tritt dieser die sauren Eigenschaften herabstimmende Einfluss des Alkylrestes in der verringerten Neigung zur Bildung von Kupfersalzen hervor. Während Acetessigäther wenigstens durch ammoniakalisches Kupferoxyd gefällt wird, giebt Aethylacetessigäther auch damit keine Fällung mehr. Während die Diketone, $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$, als starke Säuren, Kupferacetat zu zerlegen im Stande sind, vermögen dies die alkylierten Diketone, $\text{R} \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$, nicht mehr; sie geben (und auch nicht einmal alle) eine Fällung mit ammoniakalischem Kupferoxyd. Erst in den Ketoaldehyden, $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$, welche das stärkste unter den einwerthigen Säureradicalen (Formyl) enthalten, ist dieser Einfluss der Formylgruppe bedeutend genug, um die abschwächende Wirkung eines eingeführten Alkylrestes soweit aufzuheben, dass auch die monoalkylierten Ketoaldehyde, $\text{R} \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{COH} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$, zum Theil wenigstens durch

Kupferacetat gefällt werden. Einen Körper der letzteren Art, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{COH} \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, hat kürzlich Hr. Meyerowitz aus Diäthylketon und Ameisenäther dargestellt und gefunden, dass derselbe schon durch Kupferacetat in eine grüne, krystallinische Kupferverbindung, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$, übergeführt wird.

Aus diesen und anderen später mitzutheilenden Beobachtungen glauben wir schliessen zu dürfen, dass hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Wasserstoff benachbarter Methyl- und Methylengruppen die Radicale Phenyl, Carboxäthyl, Benzoyl, Acetyl und Formyl eine aufsteigende Reihe bilden, deren erstes Glied (Phenyl) den schwächsten und deren letztes (Formyl) den stärksten Einfluss auf den benachbarten Wasserstoff ausübt. Bemerkenswerth ist übrigens, dass gerade die stärksten Säureradicale wie Formyl und Aethoxalyl, $(\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)$, sich am leichtesten in Ketone einführen lassen, während die Aether schwächerer Säuren sich viel indifferenter verhalten. So hat es uns bisher nicht gelingen wollen, Aceton mit Kohlensäureäther in glatter Weise zu Acetessigäther zu verbinden. *

206. Edgar F. Smith: Oxydationsversuche mittels des galvanischen Stromes.

(Eingegangen am 8. April.)

Bei meinen Arbeiten über die Abscheidung und Trennung der Metalle durch den galvanischen Strom kam mir der Gedanke: Wäre es nicht möglich, mit Hülfe desselben Chrom, Schwefel und andere Elemente in ihre höheren, leicht bestimmbareren Oxydationsstufen überzuführen?

Es gelang in der That, den Schwefel eines Kupferkieses in Schwefelsäure umzuwandeln und zwar in folgender Weise: Etwa 10 g festes Aetzkali wurden in einem kleinen Nickeltiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entwichen, und dann durch eine ganz kleine Flamme eben im Schmelzen erhalten. Der Tiegel wurde jetzt mit dem positiven Pol der Batterie verbunden, während der als negative Elektrode dienende Platindraht gerade unter die Oberfläche des geschmolzenen Kalis tauchte. Auf diese wurde dann das gepulverte Mineral gebracht. Sobald der Stromkreis geschlossen war, machte sich eine lebhaftere Reaction bemerkbar, so dass kleine Theilchen umhergeschleudert wurden. Es ist deshalb nothwendig, den Tiegel