

Nachschrift. Erst nachdem die vorstehende Mittheilung schon gedruckt ist, ersehe ich aus den von E. Fischer und J. Hirschberger in No. 7 dieser Berichte gemachten Angaben, dass die von R. Reiss als Seminose bezeichnete Zuckerart höchst wahrscheinlich identisch mit Mannose ist.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

244. A. Lipp: Ueber Normal-Acetopropylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor etwa 3 Jahren zeigte ich¹⁾, dass beim Kochen von Brompropylacetessigester mit verdünnter Salzsäure Normal-Acetobutylalkohol, eine ziemlich beständige Verbindung, entsteht. Ferner fand ich, dass dieser Alkohol durch Reduction mit Natriumamalgam in ein Glycol, δ -Hexylenglycol, übergeht, das sich von den α -Glycolen durch seine leichte Anhydridbildung beim Erwärmen mit Schwefelsäure unterscheidet. Es steht daher dieses δ -Glycol zu den α -Glycolen in einer ähnlichen Beziehung wie die γ - und δ -Hydroxysäuren zu den entsprechenden α -Säuren. Damals sprach ich auch die Vermuthung aus, dass sich das γ -Pentylenglycol ähnlich verhalten werde, wie das δ -Hexylenglycol und schickte mich an, diese Ansicht durch die entsprechenden Experimente zu stützen. Die von mir in Aussicht gestellten Versuche über γ -Pentylenglycol wurden unterdessen von Freer und Perkin jun.²⁾ ausgeführt und dadurch meine Ansicht vollständig bestätigt.

Bei dieser Gelegenheit suchten die eben genannten Forscher auch den Acetopropylalkohol aus dem Bromäthylacetessigester zu erhalten. Es gelang ihnen jedoch nicht, denselben in reinem Zustande darzustellen; sie erhielten ein sehr dickes, unbeständiges und undestillirbares Oel, das sie für Acetopropylalkohol hielten. Diese Eigenschaften standen im Widerspruch mit jenen, welche ich für den Acetopropylalkohol gefunden hatte, auch entsprachen sie nicht denen des homologen Acetobutylalkohols. Fittig und Erlenbach, welche vorübergehend glaubten, Acetoisopropylalkohol unter Händen zu haben³⁾, bemerken daher mit Recht, dass der Acetopropylalkohol nicht die ihm

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3275.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2566 u. Journ. chem. soc. 1887, 702; 1888, 190.

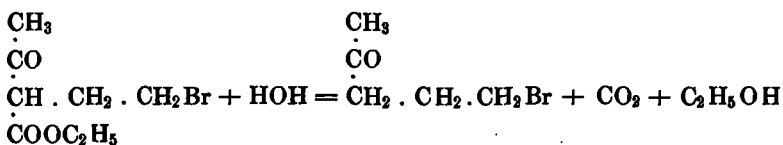
³⁾ Diese Berichte XXI, 2138.

von Freer und Perkin zugeschriebenen Eigenschaften besitzen könne. Der Acetopropylalkohol lässt sich in ganz entsprechender Weise herstellen, wie der Acetobutylalkohol, zeigt mit diesem die grösste Aehnlichkeit und ist eine ziemlich beständige, gut charakterisierbare Verbindung. Ich entschloss mich daher, die schon seit längerer Zeit halb fertigen Versuche über den Acetopropylalkohol wieder aufzunehmen und zum Abschluss zu bringen und erlaube mir die erhaltenen Resultate nachstehend mitzutheilen.

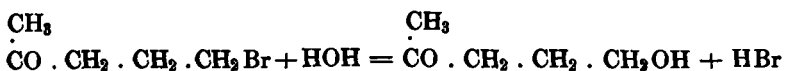
Zur Herstellung des Acetopropylalkohols fügt man eine Auflösung von 12 g Natrium in 130 g absoluten Alkohols allmählich und unter Abkühlung zu 65 g Acetessigester, setzt dann noch 94 g Aethylenbromür hinzu und erhitzt im kochenden Wasserbad am aufsteigenden Kühler. Die Ausscheidung von Bromnatrium erfolgt anfangs ziemlich rasch, schliesslich aber langsam und ist erst nach 7—8 stündigem Erhitzen vollendet, da nach dieser Zeit die alkalische Reaction fast verschwunden ist. Der Alkohol wird dann so gut als möglich abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Oel abgehoben. Um es von unverändertem Acetessigester zu befreien, wird es mit kaliumhydroxydhaltigem Wasser geschüttelt. Es stellt dann ein Gemenge von unverändertem Aethylenbromür, Bromäthylacetessigester und einer Verbindung, die durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumacetessigester auf 1 Molekül Aethylenbromür entstanden ist, nämlich von Diacetadipinsäureester¹⁾ dar.

Daraus den reinen Bromäthylacetessigester darzustellen, ist mir bis jetzt nicht gelungen, auch ist dies zur Gewinnung des Acetopropylalkohols gar nicht nöthig.

Wird das eben erwähnte ölige Gemenge, von dem man in der Regel 65—70 g erhält, mit 100 g Wasser und 20 g Salzsäure von 1.10 spec. Gew. versetzt und 4—5 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, so zersetzt sich der Bromäthylacetessigester nach folgender Gleichung:



Das entstandene Bromür geht aber dann sofort in Acetopropylalkohol und Bromwasserstoff über:



¹⁾ Vergl. Perkin und Obrembsky, diese Berichte XIX, 2045.

Während anfangs die Kohlensäureentwicklung eine lebhaftere ist, hört sie gegen das Ende fast, aber nicht ganz auf. Der entstandene Acetopropylalkohol befindet sich nach dem Erkalten in der wässrigen Lösung, während das beigemengte Aethylenbromür und der grösstentheils unveränderte Diacetyl adipinsäureester als schweres Oel ungelöst bleiben. Dass sich hierbei der Acetopropylalkohol wirklich aus dem Bromäthylacetessigester und nicht etwa aus entstandenem Acetyltrimethylen-carbonsäureester¹⁾ bildet, geht daraus hervor, dass sich in der wässrigen Lösung neben Salzsäure viel Bromwasserstoff befindet. Wird die wässrige Lösung mit Potasche übersättigt, so scheidet sich der Acetopropylalkohol, gemengt mit dem bei der Reaction entstandenen Aethylalkohol, als Oel ab. Dasselbe wird nach dem Abheben nochmals mit Kaliumcarbonat geschüttelt und durch Erhitzen im Fractionskölbchen bis schliesslich auf 130° (Quecksilber in der Flüssigkeit) der Aethylalkohol abdestillirt. Lässt man hierauf den rückständigen Acetopropylalkohol einige Tage stehen, so scheidet sich das darin in geringer Menge aufgelöste kohlensaure Kalium ab und er kann dann im Vacuum destillirt werden. Noch vollständiger geschieht die Trennung von dem Kaliumcarbonat durch Behandlung mit dem 5—6 fachen Volumen trockenen Aethers.

Der Acetopropylalkohol geht beim Destilliren unter 110—160 mm Quecksilberdruck bei 145 — 150° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unverändert über. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck siedet er unter 729 mm Barometerstand bei 207 — 208°, dabei tritt aber, besonders bei langsamer Destillation, eine theilweise Zersetzung ein²⁾. Ich erhielt nach obiger Methode durchschnittlich aus 65 g Acetessigester 10 — 11 g Acetopropylalkohol oder 20 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge, es ist daher die Ausbeute viel geringer wie beim Acetobutylalkohol.

Die Analyse des Acetopropylalkohols gab folgende Resultate:

- I. 0.200 g Substanz gaben 0.1815 g Wasser und 0.4330 g Kohlensäure.
- II. 0.2125 g Substanz gaben 0.1935 g Wasser und 0.4595 g Kohlensäure.
- III. 0.2245 g Substanz gaben 0.201 g Wasser und 0.493 g Kohlensäure.

Berechnet		Gefunden		
für $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		I.	II.	III.
C	58.82	59.09	58.97	59.86 pCt.
H	9.80	10.05	10.10	9.93 »

¹⁾ Vergl. Perkin, diese Berichte XVI, 1787 und 2136.

²⁾ Auffallend ist der hohe Siedepunkt des Acetopropylalkohols im Vergleich zu dem des Acetobutylalkohols, den ich früher zwischen 154 und 155° fand. Wahrscheinlich ist letzteres nicht der Siedepunkt des reinen Alkohols, sondern seiner Zersetzungsproducte, welche sich im Destillat wieder zu Acetobutylalkohol vereinigen.

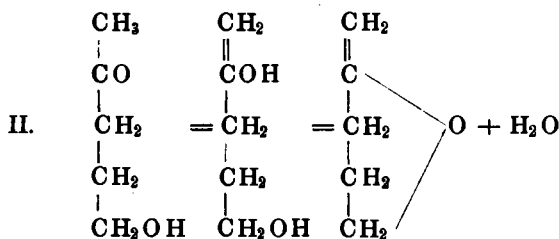
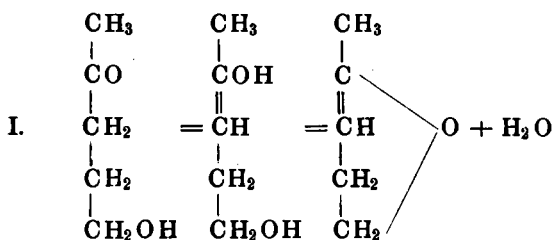
Die unter III. aufgeführten Zahlen ergab ein Alkohol, den ich unter gewöhnlichem Luftdruck destillirte, er zersetzt sich also dabei etwas unter Abspaltung von Wasser.

Der Acetopropylalkohol bildet eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, der ganz dem des Acetobutylalkohols entspricht; in Wasser löst er sich sehr leicht in allen Verhältnissen und zwar findet dabei eine geringe Temperaturerhöhung statt. Auch in Alkohol und Aether ist er leicht löslich, kann aber mittelst letzterem einer wässrigen Lösung nur zum geringsten Theil entzogen werden. Aus wässrigen Lösungen scheidet man ihn am besten mit Kaliumcarbonat ab. Mit den Wasserdämpfen ist er ziemlich leicht flüchtig. Wie der Acetobutylalkohol reducirt er weder ammoniakalische Silber- noch Fehling'sche Lösung. Sein spezifisches Gewicht ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.01586. Im Dampfe von Naphtalin ist er grösstentheils in Wasser und ein Anhydrid zersetzt, denn seine Dichte im Naphtalindampf nach V. Meyer bestimmt betrug 2.25 und 2.20, während seine theoretische Dichte 3.53 ist und die eines äquivalenten Gemenges von Wasser und dem oben erwähnten Anhydrid 1.75 betragen würde. Obwohl sich darnach der Acetopropylalkohol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung zersetzt, so ist doch die Darstellung eines Anhydrids desselben mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Erhitzen mit Aetzkalk oder durch Behandlung mit Schwefelsäure kann es nicht erhalten werden, weil im ersteren Fall das gebildete Anhydrid sogleich weiter verändert wird, im zweiten der Alkohol eine Zersetzung in anderer Richtung erleidet. Man kann es erhalten, wenn man den Acetopropylalkohol recht langsam destillirt, es geht dann ein Gemenge von Wasser und dem Anhydrid über, welchem man durch Auffangen über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat das erstere entzieht. Das Destillat wird dann schwach erwärmt, mit dem kohlen sauren Kalium noch einige Zeit geschüttelt und die leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich über der Potaschelösung befindet, gleich destillirt. Es geht dann bei 72—75° der grösste Teil als eine sehr flüchtige, äusserst bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit über. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur eine geringe, der grössere Theil des Alkohols verwandelt sich in eine dicke ölige Flüssigkeit. Das erhaltene Anhydrid ist eine sehr unbeständige Verbindung und wird, wie es scheint, besonders durch den Sauerstoff der Luft verändert. Das frisch hergestellte Anhydrid gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1515 g Substanz gaben 0.1355 g Wasser und 0.396 g Kohlensäure.

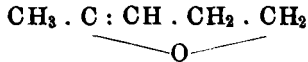
Berechnet für C_3H_8O		Gefunden
C	71.42	71.28 pCt.
H	9.52	9.90 »

Eine Analyse, die ich 8 Tage später von derselben Verbindung ausführte, ergab nur 66.2 pCt. Kohlenstoff und 9.2 pCt. Wasserstoff, weshalb sie wahrscheinlich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt worden ist; bei noch längerem Stehen wird sie ganz dickflüssig. Wird frisch gewonnenes Anhydrid mit etwa dem gleichen Volumen Wasser zusammengebracht, so bilden sich zunächst Oeltröpfchen, die aber nach 10—15 Minuten sich auflösen. In dieser Lösung ist jetzt Acetopropylalkohol, den man mit Potasche abscheiden kann. Bringt man dagegen schon länger aufbewahrtes Anhydrid mit Wasser zusammen, so löst es sich nur theilweise auf und es scheidet sich eine weisse flockige Substanz aus. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird von den Dämpfen des Anhydrids roth gefärbt, ähnlich wie von Indol. Mit reinem Phenylhydrazin verbindet es sich unter Erwärmung. Dass die eben beschriebene Verbindung ein Anhydrid des Acetopropylalkohols ist, geht wohl unzweifelhaft daraus hervor, dass sie sich aus diesem Alkohol beim Erhitzen durch Wasserabspaltung bildet und dass sie durch Wasseraufnahme bei gewöhnlicher Temperatur wieder in denselben übergeht. Bei der Anhydridbildung geht wohl zunächst der Acetopropylalkohol in ein ungesättigtes γ -Glycol über, aus dem dann Wasser abgespalten wird. Von vornherein ist die Bildung zweier solcher Glycole denkbar und daher sind auch zwei verschiedene Anhydride zu erwarten, in dem Sinne, wie es nachstehende Gleichungen ausdrücken:

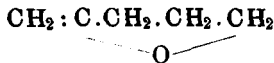


Es würde also danach zuerst die umgekehrte Reaction stattfinden, wie bei der Bildung der Aldehyde und Ketone aus Hydroxylverbindungen der Fettreihe, welche die Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten.

In der That scheinen auch beide Anhydride zu existiren; das eine bildet sich, wie oben auseinandergesetzt; das andere werde ich beim Bromür des Acetopropylalkohols beschreiben; es unterscheidet sich vom ersteren durch seinen höheren Siedepunkt und seine grössere Beständigkeit. Da das aus dem Acetopropylalkohol durch Destillation erhaltene Anhydrid bei viel niedriger Temperatur siedet, als das aus dem Bromür dargestellte, so glaube ich, dass darin noch die Methylgruppe enthalten ist, ihm daher die Formel

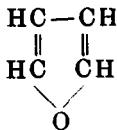


zukommt, während das andere nach der Formel

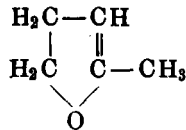


constituirt ist.

Es würden sich demnach vom Acetopropylalkohol in ähnlicher Weise zwei Anhydride ableiten, wie von der ihm entsprechenden Lävulinsäure. Letztere giebt nach L. Wolff¹⁾ beim langsamen Destilliren α - und β -Angelicalacton, zwei Anhydride, die ganz ähnlich constituirt sind, wie die oben erwähnten. Beim langsamen Destilliren des Acetopropylalkohols konnte ich allerdings nur das eine seiner beiden Anhydride auffinden. Man kann das letztere auch als ein Dihydromethylfurfuran auffassen, wie es nachstehende Formeln andeuten:



Furfuran.



Dihydromethylfurfuran.

Es steht daher in naher Beziehung zu dem von Atterberg²⁾ in den Destillationsproducten des Fichtenholzes aufgefundenen Methylfurfuran oder Sylvan.

Freer und Perkin jun. sprechen an verschiedenen Stellen³⁾, wenn auch nur flüchtig, von einem Anhydrid des Acetopropylalkohols, doch scheinen sie das eben beschriebene nicht erhalten zu haben, da sie in ihrer letzten Abhandlung den Siedepunkt des von ihnen dargestellten Anhydrids zu 93° angeben.

Der Acetopropylalkohol zeigt seiner Constitution gemäss sowohl das Verhalten eines Ketons, wie auch dasjenige eines Alkohols. Er verbindet sich sehr energisch mit saurem schwefligsaurem Natrium

1) Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

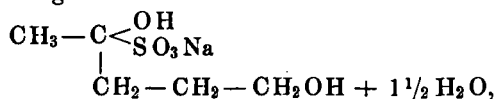
2) Diese Berichte XIII, 879.

3) Vergl. diese Berichte XIX, 2566; ferner Chem. Centralbl. 1889, 155.

und mit Phenylhydrazin, auch lässt er sich leicht reduciren. Die Hydroxylgruppe ist leicht durch Säureradiale ersetzbar, ferner kann die CH_2OH -Gruppe ohne Schwierigkeit in die Carboxylgruppe verwandelt werden.

Acetopropylalkohol-schwefligsaures Natrium.

Bringt man Acetopropylalkohol mit etwa dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium zusammen, so verbinden sich beide unter starker Erwärmung. Aus der Lösung scheidet sich weder bei längerem Stehen, noch nach dem Versetzen mit dem 2–3fachen Volumen Alkohol die neue Verbindung aus. Lässt man aber die wässrige Lösung verdunsten, so bilden sich warzenförmige bis blumenkohlähnliche Aggregate nadelförmiger Kryställchen. Werden diese 2–3 mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die reine Verbindung des Acetopropylalkohols mit saurem Natriumsulfat. Dieselbe löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol, wenn auch in letzterem etwas schwieriger als im ersteren. Wird die wässrige Lösung mit einer starken Lösung von kohlen-saurem Kalium erwärmt, so scheidet sich der Acetopropylalkohol wieder aus. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure verliert die Verbindung ihr Krystallwasser. Im krystallisirten Zustand hat sie die Zusammensetzung:



denn die Natrium- und Wasserbestimmung gab folgende Resultate:

- I. 0.3225 g Substanz gaben 0.101 g Natriumsulfat.
- II. 0.2685 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0305 g Wasser und gaben 0.0855 g Natriumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
Na	9.87	10.14	10.31 pCt.
H ₂ O	11.59	—	11.36 »

Verbindung des Phenylhydrazins mit Acetopropylalkohol.

Mit derselben Energie, wie mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet sich der Acetopropylalkohol auch mit Phenylhydrazin. Bringt man eine wässrige Lösung von dem Alkohol mit einer wässrigen Phenylhydrazinlösung zusammen, so scheidet sich sogleich ein gelblich gefärbtes Oel aus. Setzt man zu reinem Acetopropylalkohol etwa das gleiche Volumen Phenylhydrazin, so verbinden sich beide unter starker Wärmeentwicklung. Die gleiche Verbindung, wie in den beiden vorigen Fällen, entsteht, wenn eine wässrige Lösung des Alkohols mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt wird.

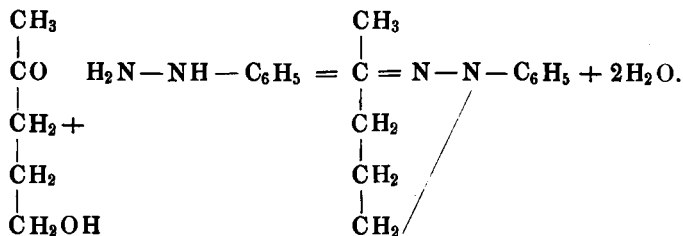
Selbst in ganz verdünnten Lösungen des Acetopropylalkohols erhält man mit essigsauerm Phenylhydrazin noch eine milchige Ausscheidung, so dass man dieses Verhalten zum Nachweis des erwähnten Alkohols in wässrigen Lösungen benutzen kann. Um die reine Phenylhydrazinverbindung herzustellen, löste ich eine grössere Menge des Alkohols in Wasser und setzte dazu so lange eine Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin, als noch eine milchige Ausscheidung erfolgte. Das ausgeschiedene, gelblich gefärbte Oel wusch ich dann mit essigsäurehaltigem Wasser, schüttelte es mit Aether aus und trocknete die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestilliren des Aethers stellte ich den Rückstand einige Tage ins Vacuum über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung bildet ein dickliches, rothbräunlich gefärbtes Oel, das fast ganz unlöslich in Wasser ist; leicht löst es sich aber in Aether und ziemlich leicht in Alkohol. In verdünnter Essigsäure ist es kaum löslicher wie in Wasser, in starker aber, sowie in Mineralsäuren löst es sich leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hydrazinverbindung mit dunkelgrüner Farbe auf. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung dunkel rothbraun und verharzt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0.2445 g Substanz gaben 0.178 g Wasser und 0.676 g Kohlensäure.
 II. 0.300 g Substanz gaben 44 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 705 mm Barometerstand.
 III. 0.221 g Substanz gaben 32.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 727 mm Barometerstand.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ N ₂	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	75.85	75.40	—	—	
H	8.04	8.08	—	—	›
N	16.09	—	16.03	16.25	›

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin oder seines essigsauen Salzes auf Acetopropylalkohol wird daher nicht nur der Carbonylsauerstoff durch die Gruppe = N—NH—C₆H₅ ersetzt, sondern es findet, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, auch sogleich Anhydridbildung statt, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Diese Verbindung entspricht dem Anhydrid der Phenylhydrazinlävulinsäure von E. Fischer¹⁾. Während aber die Lävulinsäure zunächst das Hydrazinderivat giebt, das erst bei 170—175° in das Anhydrid übergeht, bildet ihr Alkohol das entsprechende Anhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Destilliren dieses Anhydrids bildet sich eine kräftige Basis, auf die ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen werde.

Aus dem Verhalten zu saurem schwefligsaurem Natrium und zu Phenylhydrazin ergibt sich, dass der Acetopropylalkohol die Eigenschaften der Ketone besitzt. Es kann dem noch beigefügt werden, dass er durch Natriumamalgam leicht zu γ -Pentylenglycol reducirt wird. Andererseits zeigt er aber auch das Verhalten eines Alkohols.

Wird nämlich Acetopropylalkohol in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure (mit 3 Theilen Wasser verdünnt) versetzt und schwach erwärmt, so beginnt eine heftige Oxydation, so dass die Temperatur bedeutend steigt; alle Chromsäure verschwindet, ohne dass Kohlendioxyd auftritt. Durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad brachte ich die Oxydation zu Ende und schüttelte nach dem Erkalten die entstandene Säure mit Aether aus.

Nach dem Verdunsten des letzteren blieb ein saurer Syrup zurück, welchen ich in Wasser löste und mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelte. Die wässrige Lösung desselben wurde theilweise verdampft, und es bildeten sich dann nach einigem Stehen an der Luft nadelförmige, seidenglänzende Kryställchen, die ich absaugte und mit Alkohol nachwusch. Sie hatten die Zusammensetzung des lävulinsäuren Calciums ($C_5H_7O_3$)₂ Ca + 2 H₂O, wie aus folgenden Bestimmungen sich ergibt.

I. 0.2920 g Salz verloren beim Erhitzen auf 130—140° 0.0365 g Wasser und gaben beim Glühen 0.0545 g Calciumoxyd.

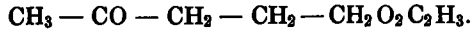
II. 0.238 g Salz gaben 0.0445 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_5H_7O_3)_2 Ca + 2 H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	13.07	13.23	13.36 pCt.
H ₂ O	11.76	12.50	— ,

Ferner erhielt ich durch Behandlung der wässrigen Lösung der Säure mit essigsäurem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren des entstandenen Productes aus heissem Benzol die Phenylhydrazinlävulinsäure in farblosen, prismatischen Kryställchen, die, wie E. Fischer angiebt, bei 108—109° schmelzen. Es entsteht demnach aus dem Acetopropylalkohol beim Oxydiren glatt Lävulinsäure, er ist der dieser Säure entsprechende Alkohol.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 147.

Essigsäureacetopropylester



Von den Estern des Acetopropylalkohols habe ich besonders den der Essigsäure und des Bromwasserstoffs genauer untersucht. Ersterer wird erhalten, wenn man 10 g Acetopropylalkohol mit 13 g Essigsäureanhydrid (berechnet 10 g) 2 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man das Product in die mehrfache Menge Aether, setzt dann Wasser und kohlen-saures Kalium hinzu und läßt längere Zeit unter häufigerem Umschütteln stehen, um alles überschüssig zugesetzte Essigsäureanhydrid zu zersetzen. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung wird dann der Aether im Wasserbad abgetrieben und der Rückstand destillirt. Unter 728 mm Barometerstand geht bei 213—214° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) der reine Ester über. Die Ausbeute an demselben ist die theoretisch berechnete.

Der Essigsäureacetopropylester stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, sein Geruch erinnert noch etwas an den des Acetopropylalkohols. In Wasser ist er ziemlich löslich, wird aber davon selbst nach monatelangem Stehen nicht zersetzt, da die wässrige Lösung nicht sauer wird; sehr leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Aus der Lösung in Wasser wird er durch Potasche abgeschieden. Versetzt man den Ester mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfid, so verbindet er sich damit unter Temperaturerhöhung und das Ganze erstarrt zu einem Brei kleiner blättriger Krystalle, die auf Zusatz von Wasser oder Alkohol sich wieder lösen. Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ester sehr leicht; wird nämlich seine wässrige Lösung mit essig-saurem Phenylhydrazin versetzt, so entsteht sogleich eine ölige Trübung und es scheidet sich nach einiger Zeit ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Die Analyse des Esters ergab folgende Resultate:

I. 0.2595 g Substanz gaben 0.1975 g Wasser und 0.554 g Kohlensäure.

II. 0.217 g Substanz gaben 0.1685 g Wasser und 0.466 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$		I.	II.
C	58.33	58.22	58.57 pCt.
H	8.33	8.46	8.61 »

Seine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer im p-Nitrotoluoldampf ausgeführt, lieferte folgende Zahlen:

I. 0.0805 g Substanz verdrängten 15 ccm feuchte Luft bei 21° und 715.75 mm Barometerstand.

II. 0.06 g Substanz verdrängten 10.6 ccm feuchte Luft bei 19° und 713.58 mm Barometerstand (auf 0° red.).

	Berechnet	Gefunden	
Dichte	4.98	4.87	5.14

Daraus folgt auch, dass dem Acetopropylalkohol selbst keine andere Molecularformel zukommen kann, als die oben angeführte. Das specifische Gewicht des Esters ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.03557.

Benzoësäure-Acetopropylester, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_5$, bildet sich beim Erwärmen von Acetopropylalkohol mit Benzoylchlorid auf 100°, oder wenn man ein Gemisch beider (Benzoylchlorid im Ueberschuss) unter Abkühlen mit 10procentiger Kalilauge schüttelt.

Er bildet eine farblose, schwach riechende, dickliche Flüssigkeit, die bei etwa 296—298° siedet; dabei verändert er sich, zersetzt sich aber nicht, wie ich erwartete, in Benzoësäure und das Anhydrid des Alkohols.

Brompropylmethylketon, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Leicht lässt sich die Hydroxylgruppe des Acetopropylalkohols durch Halogene ersetzen. Sein Bromür, das ich allerdings nicht im ganz reinen Zustand erhalten konnte, entsteht, wenn der Alkohol mit starker Bromwasserstoffsäure zusammen kommt. Zur Gewinnung desselben benutzt man am besten bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure und trägt den Alkohol in das 4—5fache Volumen dieser ein. Es findet dann Erwärmung statt, auch färbt sich die Flüssigkeit braunroth. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen giesst man das Gemisch in das 5—6fache Volumen abgekühlten Wassers und schüttelt das Bromür, das sich nur theilweise als Oel abscheidet, ein paarmal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt. Es bleibt hierauf das Bromür als eine dunkel gefärbte, schwere, aber leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, die einen starken, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 188—190°, aber nicht ohne Zersetzung; bei 60 mm siedet es, wie es scheint, unverändert bei 105—106° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es bildet dann anfangs eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Aufbewahren sich nach und nach dunkler färbt. Selbst das frisch destillirte Bromür ist nicht ganz rein, denn eine Brombestimmung gab folgende Resultate:

0.308 g Substanz gaben 0.324 g Bromsilber und 0.0055 g Silber.

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$	Gefunden
Br 48.48	46.03 pCt.

Eine Elementaranalyse ergab 38.19 pCt. Kohlenstoff und 5.95 pCt. Wasserstoff statt 36.36 pCt. Kohlenstoff und 5.45 pCt. Wasserstoff; es scheint daher eine an Kohlenstoff reichere Verbindung in geringer Quantität beigemischt zu sein. Das Bromür ist in Wasser zwar ziemlich schwer, aber nicht unlöslich; seine wässrige Lösung reagirt anfangs neutral, aber schon nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sauer, noch viel rascher und stärker tritt dies beim Kochen ein.

Erwärmt man das Brompropylmethylketon mit Wasser, so löst es sich in grösserer Menge darin auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuschcheiden; es ist dann Bromwasserstoff und Acetopropylalkohol in Lösung, der durch Potasche abgeschieden werden kann und alle oben erwähnten Eigenschaften zeigt. Daher wird das Brom des Brompropylmethylketons leicht wieder durch die Hydroxygruppe ersetzt. Bringt man es mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zusammen, so verbindet es sich damit unter Erwärmung, und es entsteht die Mischung bald zu einer Masse nadelförmiger bis prismatischer Kryställchen. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Brom beim Zusammentreffen mit festem Kaliumhydroxyd. Zu 4 g reinem, trockenem Kaliumhydroxyd, das sich fein gepulvert in einem mit Kühler verbundenen Fractionskölbchen befand, liess ich nach und nach 12 g (berechnete Menge) Bromür unter Umschütteln hinzutropfen, wobei von selbst Erwärmung eintrat. Schliesslich erhitzte ich im Oelbad, wodurch zwischen 100—112° eine leicht bewegliche Flüssigkeit überdestillirte. Die Ausbeute an derselben bleibt beträchtlich hinter der theoretisch zu erwartenden zurück, da sich ein Theil des Bromürs in ein dickflüssiges, braunes Oel verwandelt. Das Destillat wurde mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat entwässert und nochmals destillirt.

Es ging dann fast alles bei 110—111° unter 718 mm Druck über. Die so erhaltene Verbindung bildet eine sehr bewegliche und leicht flüchtige Flüssigkeit, ihr Geruch ist ätherähnlich und erinnert an den des oben beschriebenen Anhydrids des Acetopropyl-Alkohols. Ferner hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung, wie letzteres, denn ihre Analyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0.200 g Substanz gaben 0.174 g Wasser und 0.5225 g Kohlensäure.
 II. 0.1025 g » » 0.0935 g » » 0.2695 g »

Ber. für C ₅ H ₈ O		Gefunden	
		I.	II.
C	71.42	71.25	71.70 pCt.
H	9.52	9.65	10.13 »

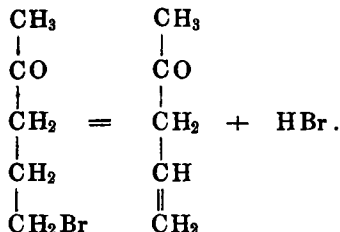
Bei der Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer im Xyldampf ausgeführt, erhielt ich nachstehende Zahlen:

I. 0.060 g Substanz verdrängten 18.6 ccm feuchte Luft bei 20° und 712.5 mm Barometerstand.

II. 0.061 g Substanz verdrängten 18.4 ccm feuchte Luft bei 20° und 712.5 mm Barometerstand (auf 0° reducirt).

Ber. für C ₅ H ₈ O	Gefunden	
	I.	II.
Dichte = 2.91	2.92	3.01.

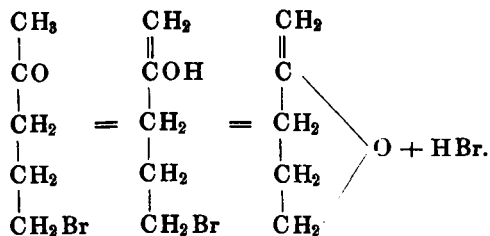
Es ist daher auch ihre Moleculargrösse durch die Formel C_3H_5O ausgedrückt, und man sollte erwarten, dass sie nach ihrer Bildung Allylmethylketon ist, welches durch Bromwasserstoffabspaltung nach folgender Gleichung aus dem Brompropylmethylketon entstehen könnte:



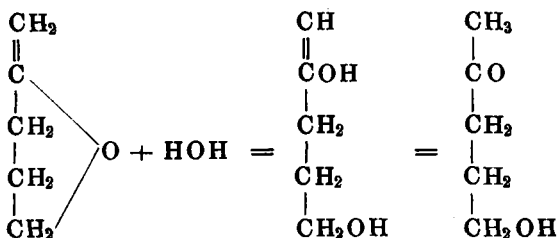
Gegen diese Auffassung sprechen aber die Eigenschaften der Verbindung. Der Siedepunkt des Allylmethylketons müsste bei etwa $100-105^\circ$ liegen, da das von Zeidler ¹⁾ dargestellte Allylaceton bei $128-130^\circ$ siedet. Besonders entscheidend für ihre Constitution ist das Verhalten zu verdünnter Salzsäure. Wird sie nämlich mit etwa dem 5—6fachen Volumen fünfprocentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde lang im Wasserbad erwärmt, so geht sie vollständig in Acetopropylalkohol über, der, mit Potasche abgeschieden, alle oben aufgeführten Eigenschaften zeigt. In Wasser ist die Verbindung ziemlich löslich, wird aber, wie es scheint, bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon verändert. Mischt man sie mit der äquivalenten Menge reinen, frisch destillirten Phenylhydrazins, so tritt nach einiger Zeit Erwärmung ein, es scheidet sich Wasser aus und es bildet sich eine ölige Verbindung, welche nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und einigem Stehen über Schwefelsäure dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Verhalten zeigt, wie das Phenylhydrazinderivat aus dem Acetopropylalkohol. Dieses Verhalten der Verbindung C_3H_5O ist unverständlich, wenn sie das erwähnte Keton wäre; ebenso auffallend wäre es, wenn man sie als ein Trimethylderivat betrachten wollte, was aber schon nach ihrer Bildungsweise nicht statthaft ist. Leicht erklärt es sich aber, wenn man sie ähnlich constituirt betrachtet, wie das Dihydromethylfurfuran, nämlich sie als das oben erwähnte zweite Anhydrid des Acetopropylalkohols auffasst. Bei ihrer Bildung aus dem Brompropylmethylketon entsteht vorübergehend zunächst gleichfalls ein ungesättigtes γ -Glycol, und zwar muss dabei der Wasserstoff aus der Methylgruppe und nicht aus der mit dem Carbonyl verbundenen Methylengruppe genommen werden, da dieses zweite Anhydrid mit dem weiter oben beschriebenen nicht identisch ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 30.

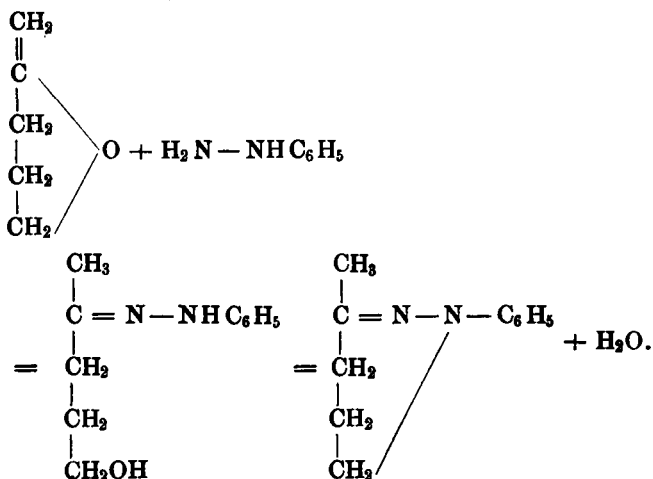
Aus dem gebildeten Glycol spaltet sich dann Bromwasserstoff ab, wie es nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Der Acetopropylalkohol kann sich aus dieser Verbindung durch Anlagerung der Wasserbestandtheile ebenso bilden, wie aus dem Dihydromethylfurfuran:



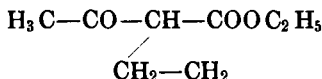
Gleichfalls ist dann die Bildung der Phenylhydrazinverbindung leicht verständlich, wie es folgende Gleichungen ausdrücken:



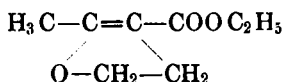
Es dürfte damit die angeführte Constitution für die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ aus dem Brompropylmethylketon sicher festgestellt sein und ich schlage für dieselbe den Namen Trihydromethylenfurfuran vor.

Sehr wahrscheinlich ist dieselbe identisch mit dem von Perkin jun.¹⁾ aus der Acetyltrimethylencarbonsäure durch Erhitzen erhaltenen Acetyltrimethylen, welches bei 112—113° siedet. Sollte dies wirklich der Fall sein, woran kaum zu zweifeln ist, was aber zu entscheiden mir nicht zusteht, so müsste auch die Ansicht über die Verbindung, welche bei der Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriumacetessigester unter den von Perkin jun.²⁾ gewählten Bedingungen entsteht, eine andere werden.

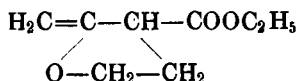
Es wäre dann diese weder Acetyltrimethylencarbonsäureester



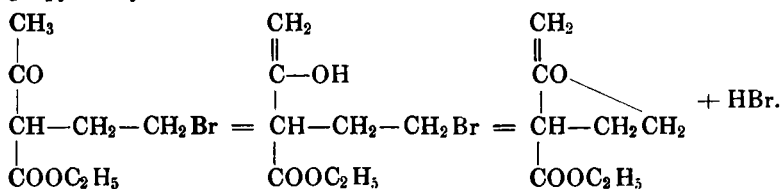
wie Perkin³⁾ zuerst glaubte, noch ein Gemenge von letzterem mit dem Methylhydropentencarbonsäureester



wie Freer und Perkin jun.⁴⁾ später annahmen, sondern Trihydromethylenfuran-carbonsäureester



der sich ganz ähnlich aus dem zunächst entstandenen Bromäthylacetessigester bildet, wie das Trihydromethylenfuran aus dem Brompropylmethylketon



Es wird dann auch das Verhalten dieses Esters, der nur mit sehr geringer Ausbeute hergestellt werden kann, zu kochendem Wasser und kochender verdünnter Salzsäure verständlich, während dieses zum mindesten sehr auffällig ist, wenn er ein Trimethylen-derivat wäre. Er geht nämlich im ersteren Falle nach Freer und Perkin jun.⁵⁾, ebenso wie im zweiten nach meinen eigenen Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1440.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1787 und 2136.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1440; vergl. auch Freer und Perkin, diese Berichte XIX, 2566.

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1887, 983 und 1889, 155.

⁵⁾ Chem. Centralblatt 1889, 155.

suchen leicht unter Kohlensäureabspaltung in Acetopropylalkohol über. Ferner verläuft dann die Einwirkung von Aethylenbromür auf Natriumacetessigester unter Perkin's Bedingungen, wie im voraus zu erwarten, ganz ähnlich, wie jene von Trimethylenbromür¹⁾ und nicht verschieden wie Freer und Perkin annehmen. In beiden Fällen entsteht dabei keine ringförmige Verkettung der Kohlenstoffatome, sondern es tritt ein Sauerstoffatom dazwischen.

Noch möchte ich hervorheben, dass sowohl das Dihydromethylfurfuran, als auch das Trihydromethylenfurfuran sich lebhaft mit Phenylhydrazin verbinden, wobei dasselbe Product entsteht, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetopropylalkohol. Vergleichen wir die empirische Formel dieser Phenylhydrazinverbindung mit der von den beiden Anhydriden des erwähnten Alkohols, so hat es den Anschein, als wäre das Sauerstoffatom durch die Gruppe $=N-NHC_6H_5$ ersetzt worden, gerade wie es bei Ketonen und Aldehyden der Fall ist, obwohl diese Anhydride keines von beiden sind. Wie zu diesen wird sich das Phenylhydrazin auch zu andern Sauerstoffverbindungen verhalten, in welchen das Sauerstoffatom in ähnlicher Weise gebunden ist, und man kann daher die Bildung solcher entsprechender Verbindungen mit Phenylhydrazin nicht mehr als entscheidenden Beweis für die Keton- oder Aldehydnatur eines Sauerstoffatoms ansehen.

Ganz ähnlich wird es sich mit dem Hydroxylamin verhalten.

München, den 24. April 1889.

245. H. Klinger und O. Standke: Zur Kenntniss der Benzilsäure und ihrer Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber Derivate der Benzilsäure ist bis jetzt fast nichts bekannt gewesen. Zwar sind ausser einigen benzilsauren Salzen auch der Aethyläther, das Chlorid und ein Anhydrid, die sogenannte Dibenzilsäure beschrieben worden, jedoch erwiesen sich uns die Angaben über diese drei Verbindungen als vollkommen unrichtig, so dass thatsächlich von der interessanten Säure ausser vier Salzen auch nicht ein einziger Abkömmling dargestellt war.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2557.