

**391. L. Knorr: Notiz zur Darstellung des Acetylaceton
aus dem Diacetbernsteinsäureester ¹⁾.**

(Eingegangen am 7. August.)

In diesen Berichten XXII, 169 habe ich eine einfache Vorschrift zur Gewinnung des Acetylaceton aus dem Diacetbernsteinsäureester gegeben.

Durch Anfragen, die inzwischen an mich gerichtet wurden, bin ich darauf aufmerksam geworden, dass diese Vorschrift an Deutlichkeit einiges zu wünschen übrig lässt.

Ich halte es daher für geboten, meine Vorschrift in etwas ausführlicherer Weise zu wiederholen, umso mehr, als die Ausbeute an Acetylaceton schon durch geringe Abweichungen in den Versuchsbedingungen wesentlich verschlechtert werden kann:

Man löst den Diacetbernsteinsäureester durch Schütteln in einer 3 procentigen Natronlauge auf, welche genau die durch die Gleichung:

$$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 2 \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2 \text{NaHCO}_3$$

verlangte Natronmenge, das ist auf 10 Theile Diacetbernsteinsäureester 3.1 Theile Natron enthält.

Wird diese Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so ist die Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters nach 4—6 Tagen beendet, und das Acetylaceton kann nach dieser Zeit durch Kaliumcarbonat direct aus der Lösung abgeschieden werden.

Ein Ueberschuss an Alkalien ist sorgfältig zu vermeiden, indem schon bei Anwendung von 3 Molekülen Natriumhydroxyd auf 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester nur mehr sehr wenig, bei Anwendung von 4 Molekülen Natron aber gar kein Acetylaceton mehr gewonnen wird.

Hält man die richtigen Verhältnisse genau ein, so kann man, wie ich neuerdings gefunden habe, die Reaction ganz gut in einigen Stunden bei Wasserbadtemperatur beenden:

10 g Diacetbernsteinsäureester wurden im Kolben mit 100 ccm einer sorgfältig titrirten, genau 3 procentigen Natronlauge übergossen. Der Kolben wurde mit einem Natronkalkrohr verschlossen und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der erkalteten Lösung wurde das Acetylaceton durch Kaliumcarbonat abgeschieden und die Lösung zweimal mit Aether, der über Acetylaceton abdestillirt worden war, ausgeschüttelt.

¹⁾ Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass sich der Diacetbernsteinsäureester auch durch Einwirkung von Chloracetessigester auf in Aether suspendirten Natriumacetessigester darstellen lässt. Die alte Methode: Einwirkung von Jod auf Natracetessigester ist indessen vorzuziehen.

Es wurden so aus 10 g Diacetbernsteinsäureester 4 g reines destillirtes Acetylaceton gewonnen, während theoretisch 4.4 g entstehen können. Die Ausbeute betrug demnach 90 pCt. der von der Theorie verlangten.

Eine weitere sehr einfache Methode, um Acetylaceton aus dem Diacetbernsteinsäureester zu gewinnen, besteht darin, dass man diesen Ester mit der 10—20fachen Menge Wasser ca. 12 Stunden auf 150—170° erhitzt. Nach dieser Zeit ist der Diacetbernsteinsäureester völlig in Acetylaceton verwandelt, das aus der Lösung in bekannter Weise abgeschieden wird.

Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge der anisartig riechende Pyrotritorsäureester.

Die Ausbeute an Acetylaceton bei dieser Methode steht etwas hinter derjenigen zurück, welche bei der anderen Methode erzielt wird.

Es ist deshalb die Verseifung durch Alkali in der Wärme, namentlich bei Darstellung grösserer Mengen des Acetylacetons bei weitem vorzuziehen.

Würzburg, im August 1889.

392. Eug. Lellmann: Ueber eine Methode zur Bestimmung der Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen [Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

In den nachfolgenden Zeilen mache ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über eine Methode, nach welcher ich beabsichtige, die Affinitätsgrössen organischer Basen und Säuren zu ermitteln. Die Methode, deren Anwendung ich mir für einige Zeit vorbehalten möchte, ist eine chemische, auf Massenwirkung beruhende und benutzt den Umstand, dass gewisse organische Farbstoffe, die einen mit Alkalien, die anderen mit Säuren, einen Farbenschlag erleiden. Die Menge des so umgewandelten Farbstoffes lässt sich dann mit Hülfe eines spektrophotometrischen Apparates leicht bestimmen.

Als basischen Farbstoff, der mit Säuren umschlägt und daher zur Bestimmung der Affinität von Basen dienen kann, wandte ich bisher Dimethylamidoazobenzol an; dieses löst sich in 25 procentigem Alkohol in genügender Menge zu einer gelben Flüssigkeit, die alle grünen Strahlen durchlässt; wenig Salzsäure färbt die Lösung intensiv roth,