

Mittheilungen.

507. H. Elion: Darstellung und Eigenschaften des Natriumacetessigesters und Natriumäthylacetessigesters.

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Früher¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass der wasserfreie Natriumacetessigester, welcher von früheren Beobachtern als eine in Aether unlösliche Verbindung betrachtet wurde, und ebenso der wasserfreie Natriumäthylacetessigester in Aether gut lösliche Körper sind, dass beide aber mit Wasser ein in Aether unlösliches Hydrat bilden. Auch habe ich für die Darstellung der wasserfreien Verbindungen eine Methode angegeben, nach welcher diese in ätherischer Lösung erhalten werden.

Eine von Otto und Rössing gemachte Bemerkung veranlasst mich nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Diese Herren empfehlen²⁾ die Methode der Darstellung von Natracetessigester mittelst Acetessigester, Benzol und Natrium, gegenüber der üblichen in solchen Fällen, wo es sich um die Gewinnung der trocknen Natriumverbindung handelt, »da bei diesem Verfahren bekanntlich ein Hydrat sich ergibt, welches erst durch längeres Verweilen über Schwefelsäure wasserfrei wird«.

Hinsichtlich dieser schon von Wislicenus empfohlenen Methode habe ich dem Früheren³⁾ nichts mehr hinzuzufügen. Die nach meiner Methode bereitete ätherische Lösung ist besonders für diejenigen Reactionen geeignet, wobei Wasser oder Alkohol zu vermeiden ist, sie diene mir für die Bereitung des Diacetyllessigesters und Aethyl-diacetyllessigesters. Falls es sich darum handelt, die trocknen Natriumverbindungen in festem Zustande zu gewinnen, ist die Verdampfung des Aethers bei niedriger Temperatur zu empfehlen, wenn man aber die Zersetzung durch höhere Temperatur nicht fürchtet, kann man selbstverständlich den Aether einfach destilliren. Der wasserfreie Natracetessigester konnte, in Gegensatz zu den Angaben von Otto und Rössing, nicht erhalten werden, wenn das Hydrat über Schwefelsäure gestellt wurde. Den dabei stattfindenden Gewichtsverlust glaubte ich auf langsame Zersetzung zurückführen zu müssen.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, um gegen eine von Arthur Michael angestellte Betrachtung in seiner Abhandlung »Zur

¹⁾ Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, Tome II, p. 33, 203; Tome III, p. 231.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1653.

³⁾ Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, Tome III, p. 232.

Constitution des Natriumacetessigäthers«¹⁾ einige Einwendungen zu machen. Michael beschreibt u. a. die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das in trockenem Aether suspendirte, trockne Natriumsalz des Acetessigesters²⁾ und bemerkt³⁾:

» der Natriumacetessigäther scheint in zweifachem Zustande zu existiren, indem er, nach der Darstellungsweise von Elion gewonnen, in Aether leicht löslich sein soll, während er, mittelst Natriums durch Einwirkung auf Acetessigäther in ätherischer Lösung oder mittelst trocknen Natriumäthylats dargestellt und im Vacuum getrocknet, ziemlich unlöslich ist«.

Hiernach sollte man glauben, dass die Löslichkeit des trocknen Natriumacetessigesters in Aether eine Eigenthümlichkeit ist, welche von der von mir angegebenen Darstellungsweise bedingt wird; dies ist indessen keineswegs der Fall. Meine Versuche haben vielmehr ergeben, dass die Löslichkeit der betreffenden Natriumverbindungen in Aether ein Kriterium ist für ihre Reinheit und Anhydricität. Den wasserfreien Natriumäthylacetessigester z. B. habe ich mit denselben Eigenschaften mittelst Natriumäthylats nach der Conrad-Limpach'schen Methode erhalten, nachdem der Alkohol bei vermindertem Druck destillirt war, und bei der Darstellung von Natriumacetessigester nach meiner Methode bieten gerade die im ersten Stadium der Reaction sich bildenden, in Aether unlöslichen Producte, bei unvorsichtigem Arbeiten, einige Schwierigkeit. Es wurde deshalb besonders betont, wie es gelang, ihre Abscheidung aus der Lösung grossentheils zu verhüten. Auch wurde schon darauf hingewiesen, dass die ätherische Lösung des trocknen Natriumacetessigesters nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Acetessigester einen in Aether unlöslichen Niederschlag giebt und beim Aufbewahren in Aether unlösliche Zersetzungsproducte bildet. Dass aber die reine trockne Natriumverbindung, wie Michael zu glauben scheint, als in Aether unlöslicher Körper auftritt, ist nicht bewiesen und im hohen Grade unwahrscheinlich. Die Frage, ob sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther ein von Acetmalonsäureäther verschiedener Körper bildet, ist deshalb, wie mir scheint, durch die von Michael angestellten Versuche nicht entschieden. Dafür ist es nothwendig, dass der Versuch mit der in Aether löslichen trocknen Natriumverbindung wiederholt oder vorher der Beweis geliefert wird, dass auch ein in Aether unlöslicher reiner trockner Natriumacetessigester existirt.

Rotterdam, im October 1890.

1) Journal für prakt. Chemie [2] 37, 473.

2) Loc. cit. 474.

3) Loc. cit. 479.