

Da möglicherweise bei Gabriel's Versuchen die Gegenwart von Wasser störend auf die Reaction eingewirkt haben konnte, so wiederholte ich dieselben bei Ausschluss von Wasser, und zwar in alkoholischer Lösung, in Benzol und in ätherischer Lösung, schliesslich ohne Lösungsmittel.

Ferner liess ich auf Halogentrisulfon Natrium einwirken, sowie Benzolsulfochlorid auf Trisulfonsalze.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Einwirkung des Silbersalzes vom Triphenylsulfonmethan auf das Chlorid desselben Hexaphenylsulfonäthan darzustellen; indessen trat selbst nach stundenlangem Kochen der wässrigen Lösung des Silbersalzes durchaus keine Reaction ein.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann.)

51. J. W. Brühl: Zur Kenntniss des Acetessigäthers.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Vor Kurzem ist unter obigem Titel eine interessante und an neuen Beobachtungen reiche Abhandlung von Nef erschienen¹⁾. In derselben plädirt der Verfasser dafür, dass dem Acetessigäther im freien Zustande die Oxycrotonsäureform $\text{CH}_3\text{—COH} = \text{CH—CO}_2\text{R}$ zukomme und er spricht ferner die Ansicht aus, »dass die Begriffe Tautomerie und Desmotropie, sowie der Begriff der labilen oder Pseudofornen, welche so allgemein in der organischen Chemie angenommen worden sind, keineswegs berechtigt sind.«²⁾

Unter den Argumenten für die Oxycrotonsäureform des freien Acetessigäthers wird von Nef der Umstand angeführt, »dass es gelingt den Acetessigäther und die monalkylirten Derivate desselben in absolut ätherischer Lösung mit Natrium in Natriumsalze überzuführen, ohne dass Reduction stattfindet. Wären diese Substanzen Ketone, so würde dies unmöglich sein, denn bei Gegenwart von Diäthylacetessigäther, einem wirklichen Keton, tritt Reduction desselben ein«³⁾.

Dass der Diäthylacetessigäther, welchen auch Nef als $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{—CO}_2\text{R}$ auffasst, leichter reducirbar ist als Acetessigäther, dürfte doch wohl kein entscheidender Beweis dafür sein, dass

¹⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. Pharm. 266, 52 (1891).

²⁾ loc. cit., S. 137.

³⁾ a. a. O., S. 66.

der letztere Körper ein Keton nicht sein könne. Denn es ist bekannt, dass verschiedene Ketone nicht mit gleicher Leichtigkeit reducierbar sind.

Der Camphocarbonsäureäther zum Beispiel, welcher unzweifelhaft ein Keton ist und die Formel $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CH}-CO_2R \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ besitzt, wird

in absolut ätherischer Lösung durch Natrium ebenfalls in ein Natriumsalz umgewandelt, und zwar in den Körper $C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}-CO_2R \\ | \\ \text{C}-ONa \end{array}$, indem

der frei werdende Wasserstoff entweicht¹⁾. Wenn bei Einwirkung von Natrium auf Acetessigäther, wie Nef annimmt, der Körper $CH_3-COONa = CH-CO_2R$ entsteht, so wäre der Vorgang genau derselbe wie bei Camphocarbonsäureäther; ein Einwand gegen die Ketoform des freien Acetessigäthers könnte also hieraus nicht abgeleitet werden.

Als »einwurfsfreien Beweis« für seine Auffassung führt Nef ferner an, »dass eine wirkliche Methylengruppe zwischen zwei Carbonylen überhaupt an und für sich keine sauren Eigenschaften besitzt«, was daraus hervorgehen soll, dass der Malonsäureäther sich in Natronlauge nicht löst (entgegen dem Acetessigäther) und in vollkommener Abwesenheit von Aethylalkohol auch nicht mit Natrium reagirt²⁾.

Dieses Argument scheint mir indessen auch keineswegs einwurfsfrei zu sein. Die angeführten Thatsachen zeigen, wie ich glaube, lediglich, dass Malonsäureäther weniger leicht eine Natriumverbindung bildet als Acetessigäther. Nef selbst machte die interessante Beobachtung, dass der Acetylacetessigäther, dem er die Formel $CH_3-CO = C(CO-CH_3)-CO_2R$ zuschreibt, sich gegen Natrium so verhält wie Malonsäureäther, desgleichen der entsprechende Benzoylacetessigäther und der Carbonsäureäther des Acetessigäthers, nach Nef $CH_3-CO = C(CO_2R)_2$. Ja, sogar eine Anzahl wirklicher Carbonsäuren, wie Phtalsäure, Bernsteinsäure, Zimmtsäure greifen in absolut ätherischer Lösung, nach Nef's Versuchen, Natrium nicht an. Aehnlich verhalten sich, wie ich gefunden habe, auch einige Alkohole. Menthol, $C_{10}H_{19} \cdot OH$ und Borneol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, greifen in ätherischer Lösung Natrium nur ausserordentlich langsam an, viel langsamer als Campher oder Menthon, welche Ketone sind und gar kein Hydroxyl enthalten. Um einige Centigramm Natriumborneolat zu erhalten, muss man in ätherischer Lösung Tage lang kochen. Terpeneol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, ein dem Borneol isomerer Alkohol, reagirt sogar unter den angegebenen Umständen gar nicht mit Natrium. Bei höheren Temperaturen, in kochenden Lösungen in Toluol oder Xylol bilden sich dagegen die

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3391 (1891).

²⁾ a. a. O., S. 67.

Natriumverbindungen des Menthols und Borneols mit Leichtigkeit. Das Terpeneol aber, welches ungeachtet seines hohen Siedepunktes (ca. 215°) fast unverändert über Natrium destillierbar ist, nimmt dasselbe auch in Lösungen in Xylol und sogar in Cumol nur äusserst schwierig und unvollständig auf. Erst in siedendem Cymol oder Phenetol, d. h. bei ca. 170—175°, wird das Metall rasch und quantitativ aufgelöst. Ueber das in Gemeinschaft mit Hrn. stud. A. Friedmann dargestellte und bisher unbekannte Natriumterpineolat, sowie die hieraus erhältlichen Verbindungen, gedenken wir demnächst Näheres mitzutheilen. Diese und die eben erwähnten Beobachtungen Nef's führen daher wohl zu dem Schlusse, dass Körper, welche Natriumverbindungen zu bilden vermögen, solche keineswegs unter allen Umständen und mit gleicher Leichtigkeit liefern. Durch Einwirkung von Natrium auf absolut ätherische Lösungen lässt sich demnach ebenso wenig die Gegenwart von Hydroxylgruppen wie diejenige von mit Carbonyl verketteten Methylengruppen immer mit Bestimmtheit feststellen oder entscheiden. Das Verhalten des Malonsäureäthers scheint mir somit ohne Beweiskraft zu sein für die Frage, ob der Acetessigäther im freien Zustande eine Methylengruppe enthält — eine Ketoverbindung, oder eine hydroxylhaltige ist.

Die Annahme Nef's, dass Natrium in Carbonylverbindungen nie in directe Verbindung mit Kohlenstoff trete, kann überdies unmittelbar als irrig nachgewiesen werden. Dies zeigt schon die Natriumverbindung

des Camphers, aus welcher Aethylcampher, C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CH-C_2H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix}$, und

Camphocarbonsäureäther, C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CH-CO_2R \\ \diagdown CO \end{matrix}$, erhältlich sind, denen

bestimmt diese und nicht die tautomeren Formen zukommen, wie zu

erwarten wäre, falls dem Natriumcampher die Structur C_8H_{14} $\begin{matrix} \diagup CH \\ \parallel \\ \diagdown C-ONa \end{matrix}$

entspräche. Noch beweiskräftiger ist das Verhalten des Menthons, $C_{10}H_{18}O$, welches zwei Atome Natrium aufnimmt und eine Bicarbonsäure liefert. In der Verbindung $C_{10}H_{16}Na_2O$ muss natürlich mindestens ein Natriumatom direct mit Kohlenstoff verbunden sein. Die Existenz der Bicarbonsäure macht es aber sehr wahrscheinlich, dass auch das andere Natriumatom unmittelbar mit Kohlenstoff vereinigt ist ¹⁾.

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte XXIV, 3381, 3382, 3396, 3401, 3706 u. ff. (1891). — v. Pechmann hat neulich (diese Berichte XXIV, 4095 (1891)) darauf hingewiesen, dass in dem Mono- und Dikaliumsalz des Acetondicarbonsäureäthers ähnliche Verhältnisse vorliegen. Er gelangt zu dem Ergebniss, dass der Acetessigäther wie der Acetondicarbonsäureäther im freien Zustande die Ketoform besitzen.

Die Frage, ob dem Acetessigäther im freien Zustande die Ketoform $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ oder die Alkoholform $\text{CH}_3-\text{COH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ zukommt, lässt sich aber auch noch auf eine andere Weise prüfen, indem man nämlich festzustellen sucht, ob in diesem Körper eine Aethylenbindung vorhanden ist oder nicht. Hierzu ist bekanntlich die spectrometrische Prüfung besonders geeignet. Diese ergibt nun ein Resultat, welches der Auffassung Nef's keineswegs günstig ist.

Die Dichte und die Brechungsindices des mit der grössten Sorgfalt dargestellten und durch die Analyse als vollkommen rein befundenen Acetessigäthers habe ich bereits vor zwölf Jahren bestimmt¹⁾.

Die Beobachtung ergab für die damals gebräuchliche Constante der Molecularrefraction $(n-1) \frac{P}{d}$ den Werth 52.88 in Bezug auf die rothe Wasserstofflinie H_α . Für den Acetessigäther liefert aber die Rechnung unter Zugrundelegung der Ketoformel die Zahl 52.6, was mit der Beobachtung sehr gut übereinstimmt. Die Alkoholform, mit einer Aethylenbindung, verlangt dagegen den Werth 54.3, welcher von der Beobachtung weit abweicht.

Die ältere Refractionsconstante führt demnach zu dem Resultate, dass dem Acetessigäther die Ketoform und nicht die Form eines ungesättigten Alkohols zukommt.

Neuerdings wird bekanntlich für die Molecularrefraction der Maassausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ gebraucht und man kann denselben sowohl in Bezug auf rothes Wasserstofflicht als auch in Bezug auf Natriumlicht mit den a priori aus der chemischen Beschaffenheit der Körper abgeleiteten Werthen vergleichen. Für den Acetessigäther ergibt sich dann das Folgende:

	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$	
	H_α	Na
Beobachtet	31.89	31.99
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}''_2$ (Ketoform)	31.53	31.78
Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}''$ (= Oxycrotonsäureform)	32.55	32.72

Man sieht, dass auch mit Benutzung der neueren Refractionsconstante und in Bezug auf beide angewandten Lichtarten zwischen den beobachteten und den für die Ketoform berechneten Werthen Uebereinstimmung besteht. Für die Oxycrotonsäureform dagegen ergeben

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 203, 26 und Tafel II (1880).

sich Abweichungen, welche die zulässigen Versuchsfehler (etwa 0.36 bei dem vorliegenden Moleculargewicht 130) beträchtlich überschreiten.

Das gesammte refractometrische Verhalten des Acetessigäthers macht es also sehr unwahrscheinlich, dass dieser Körper im freien Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur (20°) in der Oxycrotonsäureform besteht.¹⁾

Dass der Acetessigäther unter gewissen Umständen in dieser Form reagirt, wie es z. B. von Nef in Bezug auf Phenylhydrazin einwandfrei nachgewiesen worden ist, steht natürlich mit dem obigen Resultate in keinem Widerspruch. Unter anderen Bedingungen wird er wohl in der Ketoform reagiren, wie es gegenüber Hydroxylamin und Natriumbisulfit der Fall sein dürfte. Ja, es scheint sogar nicht unmöglich, dass schon durch physikalische Einwirkung Aenderungen in der Molecularstructur dieser labilen Verbindung eintreten könnten, z. B. durch Temperaturänderung oder durch Lösung in verschiedenen Mitteln. Hierüber werden weitere optische Untersuchungen Aufschluss geben können.

Es wird auch von Interesse sein, zu prüfen, wie sich die Substitutionsderivate des Acetessigäthers spectrometrisch verhalten und ebenso andere, als desmotrope betrachtete Verbindungen, wie Succinylbernsteinsäureäther, Phloroglucin, Acetondicarbonsäureäther.

Heidelberg, im Januar 1892.

52. W. Markownikoff: Zur Geschichte der Hydrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mich mit der Untersuchung der Naphtensäuren befassend, die man als Carboxylderivate des Hexanaphtens oder Hexamethylens und seiner Homologen auffassen kann, musste ich zur Prüfung ihrer Structur natürlicherweise auch versuchen aus den Säuren der Benzolreihe durch Hydrogenisirung Säuren derselben Zusammensetzung darzustellen.

Versuche in dieser Richtung sind schon im Jahre 1885 begonnen worden. Nach vielen Misserfolgen blieb ich bei der Methode der Reduction mit Natrium und kochendem Amyl- oder Octylalkohol stehen.

¹⁾ Die Dispersion führt im vorliegenden Falle zu keinem bestimmten Ergebniss.