

Der Thioäther entsteht, anscheinend quantitativ, durch mehrtägiges Erwärmen von Natriumthiophenol zweckmässig mit einem Ueberschuss von Aethylidenchlorid in Alkohol am Rückflusskühler. Er bildete ein gelbliches, mercaptanartig riechendes wasserunlösliches Oel, das in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol wie auch Benzol sich mischen liess.

224. Hans Stobbe: Ueber die Condensation von Ketonen mit Estern zweibasischer Säuren unter dem Einfluss von Natriumäthylat.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Die Abhandlungen von Japp und Davidson¹⁾ und von Meyenberg²⁾ veranlassen mich zu folgender vorläufigen Mittheilung:

Ich habe gezeigt³⁾, dass man bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge eines Ketonen mit Bernsteinsäureester zwei isomere Säuren der Itacon- und Aticonsäure-Reihe von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : C \cdot COOH$ erhält und ich habe bis jetzt $CH_2 \cdot COOH$

die Condensationsproducte des Acetons, des Methyl-Aethylketons und des Acetophenons beschrieben. Es ist meine nächste Aufgabe gewesen, diese Producte genauer zu untersuchen, besonders die in geringerer Menge entstehenden Säuren, die Methyl-Aethyl-Itaconsäure und die Methyl-Phenyl-Aticonsäure, und ferner musste diese Condensations-Methode auf andere Ketone und Ester ausgedehnt werden.

In Gemeinschaft mit mehreren Herren werden untersucht die Reactionsproducte:

1. aus Bernsteinsäureester mit Benzophenon, Dibenzyl-Keton, Benzoïn, Benzil, Benzoylacetone, Acetylacetone;
2. aus Brenzweinsäureester und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester mit Aceton, Methyl-Aethyl-Keton, Acetophenon und Benzophenon;
4. aus Malonsäureester und Acetessigester.

Die äusseren Erscheinungen und der Verlauf der Reaction sind bei den Synthesen mit Malonsäureester andere als mit Bernsteinsäureester. Giebt man zu dem Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist, tropfenweise das Gemenge des Bernsteinsäure-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1895, 132.

²⁾ Diese Berichte 28, 785.

³⁾ Diese Berichte 26, 2312 und Ann. d. Chem. 282, 280.

esters und des Ketons, so verwandelt es sich in mehreren Tagen direct in einen hellbraunen Schlamm von Natriumsalzen.

Bei Verwendung eines Gemenges des Malonsäureesters und des Ketons scheidet sich bei Eiskühlung in der ätherischen Flüssigkeit zunächst der Natriummalonsäureester ab. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt diese Natriumverbindung mit dem Keton zuweilen unter starker Erwärmung in Reaction; es resultirt eine hellbraune klare Lösung, aus welcher sich allmählich hellbraune Natriumsalze absetzen. Das ganze Reactionsproduct wird mit Wasser geschüttelt; man erhält zwei Lösungen, eine wässrig-alkalische, welche alle Säuren enthält, und eine ätherische, in welcher Ester und unverändertes Keton vorhanden sind. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit bekommt man ölige Fällungen, die in Aether aufgenommen werden. Die anfangs öligen Rückstände der ätherischen Lösungen erstarren nach einiger Zeit zu krystallinischen Säuren.

So konnte z. B. Hr. Carl Meyer aus den Reactionsproducten des Acetons mit Malonsäureester bis jetzt zwei Säuren isoliren, von denen die eine nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $74-76^{\circ}$ schmolz, die andere nach ihrer Reinigung durch Aether oder Wasser den Schmelzpunkt $146-148^{\circ}$ hatte. Die letztere besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}O_2$.

Procente: C 68.56, H 8.57.

Gef. » » 68.15, 68.21, » 8.65, 8.61.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode ergab das Moleculargewicht $M = 156$, berechnet 140. Eine Titirung gab stimmende Werthe für die Formel $C_7H_{11}COOH$.

Ueber die Constitution dieser Säure können wir vorläufig nichts Bestimmtes angeben.

Ich beabsichtige die Resultate aller dieser Untersuchungen im Zusammenhange zu veröffentlichen und bitte auch, mir das Studium dieser Reaction zwischen Ketonen und den höheren Homologen des Bernsteinsäureesters für einige Zeit überlassen zu wollen.

Leipzig. I. chemisches Universitätslaboratorium.