

dene starke Aetznatron eine Umlagerung der β - γ -ungesättigten Säure zur α - β -ungesättigten eintreten¹⁾, die ihrerseits zur gesättigten Säure reducirbar ist. Führt man die Reduction nach Doebner aus, so erhält man thatsächlich eine nach Valeriansäure riechende Säure. (Sdp. 185—192°, nochmals destillirt 190°.) Dieselbe nimmt erheblich weniger als 2 Atome Brom auf, enthält also Valeriansäure. Das entstandene Dibromid, durch Abpressen von Oel befreit und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, ist ebenfalls das Dibromid der β - γ -Pentensäure (Schmp. 64.5°, Mischprobe).

Die Reduction verläuft also unter den Doebner'schen Bedingungen, wie es nach den bekannten Eigenschaften der ungesättigten Säuren zu erwarten war, und führt auch hier nicht zur Allylessigsäure²⁾.

380. Martin Freund und Edmund Speyer: Ueber die Anwendung von Natriumamid als Condensationsmittel.

[Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Soeben ist eine, am 25. Mai ausgelegte Patentanmeldung der Farbwerke Höchst a/M. zu unserer Kenntniss gelangt, welche die Darstellung von Isophoron aus Aceton vermittelt Natriumamid zum Gegenstand hat. Dies giebt uns Veranlassung, über einige Versuche kurz zu berichten, die wir angestellt haben, um zu ermitteln, ob sich Natriumamid als Ersatz für Natrium respective Natriumäthylat bei Condensationen vortheilhaft verwenden lässt.

Darstellung von Acetessigester.

Beim Eintragen von fein pulverisirtem Natriumamid in gut gekühlten, käuflichen, nicht besonders gereinigten Essigester, findet momentan unter heftiger Entwicklung von Ammoniak die Bildung von Natracetessigester statt. Das Reactionsproduct war, bevor sämtlicher Essigester in Reaction getreten, so fest, dass ein weiteres Eintragen von Natriumamid nicht mehr zugänglich war. Dieser Punkt trat bei Anwendung von 250 g Ester nach Zugabe von ca. 50 g Natriumamid ein. Das Reactionsproduct wurde mit Eis versetzt, mit

¹⁾ Nach Doebner's Angaben hat man zum Schluss eine etwa 20-procentige Natronlauge.

²⁾ Hr. Prof. Doebner, welchem wir unsere Präparate zusandten, theilte uns brieflich mit, dass er nach Vergleich der Schmelzpunkte der Dibromide ebenfalls der Ansicht sei, dass das Reductionsproduct der Vinylacrylsäure, welches er in Händen hatte, eine mit etwas Valeriansäure verunreinigte β - γ -Pentensäure war.

verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, Kochsalz hinzugefügt, die Esterschicht abgehoben und nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute an Acetessigester betrug 14 g, zurückgewonnen wurden 130 g Essigsäureäthylester.

Darstellung von Isophoron.

Während Aceton bei Behandlung mit Natriumäthylat¹⁾ nur sehr langsam in Isophoron übergeht, erfolgt die Condensation bei Anwesenheit von Natriumamid augenblicklich unter heftiger Ammoniakentwicklung. Wir haben gewöhnliches Aceton (Sdp. 56—58°) mit Chlorcalcium getrocknet und dann unter Kühlung fein pulverisirtes Natriumamid langsam eingetragen und zwar auf 1 kg Aceton circa 150 g Natriumamid.

Das Reactionsproduct, das sich an seiner Oberfläche braun färbte, wurde mit Eis zersetzt, und die abgehobene Oelschicht nach dem Auswaschen mit wenig Wasser mit Dampf destillirt. Dabei ging zuerst Aceton (750 g) über, welches gesondert aufgefangen wurde, dann folgte ein gelbes, stark lichtbrechendes, nach Pfefferminz riechendes Oel (A), welches sich nicht mit Wasser mischte. Im Kolben blieb eine erhebliche Menge eines nicht flüchtigen Oeles (B) zurück.

Die Oelschicht (A) wurde vom Wasser nach Zugabe von Kochsalz abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet.

Beim Destilliren unter einem Druck von 16 mm wurden folgende Fractionen erhalten:

bei 30—90°	21 g	Ausbeute
» 90—115°	55 »	»
» 115—130°	13 »	»
über 130°	22 »	»
Rest	9 »	»

Die Hauptfraction (90—115°) wurde noch einige Male destillirt, und schliesslich ein constant bei 110° siedendes Oel erhalten, das durch Ueberführung in das Hydrazon (Schmp. 68°) als Isophoron identificirt wurde. In den niedrigen Fractionen ist jedenfalls hauptsächlich Mesityloxyd, in den höheren das sogenannte Xyliton enthalten. Die Destillate wurden nicht näher untersucht. Das nicht flüchtige Oel (B) wurde in Aether aufgenommen, nach dem Trocknen fractionirt, wobei im Vacuum unter 16 mm Druck zwischen 190—215° eine sehr zähflüssige Masse überging.

Mit weiteren Versuchen in ähnlicher Richtung sind wir zur Zeit beschäftigt.

¹⁾ Kerp und Müller, Ann. d. Chem. 290, 137; 299, 211.