

Die Adsorptionsverbindung bildete schwarzblaue, spröde Krusten, die beim Zerreiben in ein dunkelblau schimmerndes Pulver zerfielen, das sich auch nach dem Erhitzen auf 100° in vacuo noch mit schön indigoblaue Farbe leicht und vollständig in kaltem Wasser löste. Die Lösung erscheint im auffallenden Licht undurchsichtig schwarzblau und setzt auch nach zweiwöchentlichem Stehen kein Sediment ab¹⁾.

0.3063 g Sbst.: 0.0223 g H₂O. – 0.284 g Sbst.: 0.1358 g Te.

Gef. H₂O 7.28, Te 47.82.

Die wässrige Lösung des Colloids wurde durch fünfmaliges, aufeinanderfolgendes Fällen mit Salzsäure und Wiederlösen in Natronlauge nicht verändert.

Das vierfache Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung wirkte auf das flüssige Hydrocol ebenfalls weder in der Kälte noch beim kurzen Kochen ein. Gesättigte Kochsalzlösung in grossem Ueberschuss gab erst beim Kochen Fällung. 10-procentige Chlorcalciumlösung bewirkte schon in der Kälte Abscheidung des Gels in feinen, dunkelblauen Flocken.

85. Wilhelm Wislicenus: Ueber die intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen. 2. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Januar 1905.)

Von einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit H. Körber²⁾ über die Thatsache berichtet, dass *O* Acetylacetessigester sich beim Erhitzen auf etwa 240° zu ungefähr 1 pCt. in Diacetessigester verwandelt:



Bei der Abwesenheit aller Agentien, ausser der Wärme, kann dies nur als eine intramolekulare Wanderung der Acetylgruppe aufgefasst werden. Unsere Beobachtung ist denn auch (z. B. von H. v. Pechmann³⁾ und von E. Erlenmeyer jun.⁴⁾) als Beweis für das Vorkommen solcher Umlagerungen angesehen worden.

Nun wird aber von verschiedenen Seiten die Richtigkeit unserer Angaben bezweifelt, obwohl wir den erhaltenen Diacetessigester durch

¹⁾ Die Lösungen des von der braunen Modification freien, blauen Tellurhydrosols sind von denen des blauen Goldhydrosols äusserlich nicht zu unterscheiden. P.

²⁾ Diese Berichte 34, 218, 3768 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 665 [1901].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 316, 77.

Ueberführung in sein charakteristisches Kupfersalz und die Analyse desselben identificirt haben.

So haben Bouveault und Bongert¹⁾ die Wiederholung unseres Versuches ausführlich beschrieben. Sie erhielten dabei aber eine ganze Reihe von Spaltproducten: Kohlendioxyd, Essigsäure, Essigester, Acetessigester, Dehydracetsäure. Dieses Missgeschick erleidet man nach unserer Erfahrung jedesmal, wenn der *O*-Acetylacetessigester nicht sehr sorgfältig getrocknet ist. Es ist die Folge kleiner Mengen anhaftender Feuchtigkeit, die auch durch Destillation nicht genügend entfernt werden können. Diacetessigester bildet sich aus einem solchen Präparat nicht.

In jüngster Zeit haben sich Dieckmann und Stein²⁾ wieder mit der Reaction befasst und eine bereits von Bouveault und Bongert ausgesprochene Vermuthung wiederholt, dass die Umlagerung durch die Mitwirkung von Alkali bedingt sei. Sie halten schon die Alkalität des Glases hierzu für hinreichend und reinigen deshalb ihre Gefässe vor dem Gebrauch sorgfältig mit Salzsäure. Diese wohl allgemein geübte Reinigungsmethode hatten übrigens auch wir nicht unterlassen. Nur fahren die genannten Forscher wörtlich fort: »*Thatsächlich ergaben unsere freilich bei weniger hoher Temperatur (bei ca. 150° gegenüber 200° resp. 250°) ausgeführten Versuche, dass der O-Acetylacetessigester unter diesen Bedingungen bei Ausschluss von Alkali unverändert bleibt, bei Zusatz von etwas Natriumacetat aber sehr reichliche Mengen von C-Diacetessigester bildet.*« Diese an sich sehr interessante Feststellung kann aber weder eine Stütze für die Ansicht der Genannten über unsere Reaction, noch einen Beweis gegen unsere Auffassung bilden, und zwar einfach deshalb nicht, weil Dieckmann und Stein unseren bei viel höherer Temperatur angestellten Versuch garnicht wiederholt haben. Bei 150° hatten auch wir niemals irgend fassbare Mengen des *C*-Derivates erhalten.

Trotzdem scheinen in den referirenden Zeitschriften unsere Angaben als widerlegt zu gelten³⁾. Ich habe deshalb unsere früheren Angaben nachgeprüft, wobei ich mich der dankenswerthen Unterstützung meines Assistenten, des Hrn. Dr. Felix Reuthe, zu erfreuen hatte. Die Versuche, bei denen jede Spur von Alkalien ausgeschlossen war, haben genau dasselbe ergeben, wie früher.

Der *O*-Acetylacetessigester war nach der Claisen'schen Pyridinmethode bereitet worden. Als unerlässlich erwies es sich, ihn nach der ersten Vacuumdestillation einige Tage mit Chlorcalcium stehen zu lassen.

1) Bull. soc. chim. [3] 27, 1163 [1902].

2) Diese Berichte 37, 3373 [1904].

3) Chem. Zeitschrift 3, 729 [1904]; Chem. Centralblatt 1904 II, 1218.

Nur so scheinen die störenden Spuren von Feuchtigkeit entfernt werden zu können. Ebenso ist es nöthig, alle Gefässe gut zu trocknen und beim Zuschmelzen der Röhren das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Nachdem der Ester nochmal im Vacuum destillirt war, zeigte er keine Spur von Eisenchloridreaction und beim Abrauchen mit Schwefelsäure keinen Aschengehalt. Er wurde nun in ein vorher mit Säure ausgespültes, gereinigtes und geglühtes Platinrohr mit Verschlusskappe eingefüllt, wie es Jannasch¹⁾ für das Aufschliessen von Silicaten mit Salzsäure unter Druck empfohlen hat. Dasselbe wurde dann in ein zuvor mit Salzsäure etc. gereinigtes Kaliglasrohr eingeschmolzen, welches ebenfalls eine Portion des *O*-Acetylacetessigesters enthält. Das Glasrohr befand sich während der ganzen Operation in geneigter Lage, sodass sich der Inhalt des Platinrohrs nicht mit dem es umspülenden Ester mischen konnte. Die Temperatur wurde 3 Stunden auf 240° gehalten. Nach dem Erkalten zeigte sich bemerkenswerther Weise zwischen dem Product, das nur mit Platin in Berührung gekommen war, und der äusseren, das Glas bespülenden Flüssigkeit kein Unterschied in der Zusammensetzung. Beide waren tief dunkelbraun gefärbt und gaben bei der Destillation im Vacuum einen kleinen Vorlauf von Essigester. Die Hauptfraction zeigte starke Eisenchloridreaction. Sie wurde in Aether gelöst und mit kalter Natronlauge ausgeschüttelt. Diese wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Aether hinterliess den Diacetessigester als Oel, das, mit einer concentrirten Kupferacetatlösung verrieben, vollständig zu dem von James²⁾ genauer beschriebenen himmelblauen Kupfersalz erstarrte. Es schmolz bei 148° und wurde, im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet, unter Verlust des Krystallwassers »smalteblau«. Aus verdünntem Alkohol kommt es bei rascher Krystallisation in Gestalt sehr dünner Blättchen, bei langsamer Ausscheidung in Form langer, flacher, blauer Nadelchen heraus.

0.3171 g Subst.: 0.0620 g CuO.

(C₈H₁₁O₄)₂Cu³⁾. Ber. Cu 15.7. Gef. Cu 15.6.

Die Ausbeute betrug etwas mehr als 1 pCt. der theoretischen Menge.

¹⁾ Diese Berichte 24, 273 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 213 [1834].

³⁾ In unserer früheren Mittheilung ist die Analyse des lufttrocknen Salzes angegeben. Versehentlich fehlt bei der Formel der Krystallwassergehalt: (C₈H₁₁O₄)₂Cu + 2H₂O.