

### 571. Hartwig Franzen: Über einige Doppelverbindungen von Acetaten mit Essigsäureanhydrid.

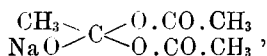
[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1908.)

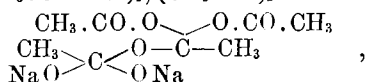
Gelegentlich einiger Acetylierungsversuche habe ich eine Doppelverbindung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid aufgefunden und dann versucht, einige weitere derartige Körper darzustellen. Im Beilstein ist nur eine Verbindung,  $(\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}, 2\text{CH}_3.\text{COOK}$ , als von Gerhardt dargestellt, ohne weiteren Literaturnachweis, aufgeführt. Die Verbindungen werden im allgemeinen so erhalten, daß man das betreffende frisch geschmolzene und fein pulverisierte Acetat kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, von Ungelöstem abfiltriert und erkalten läßt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zuerst mit Essigsäureanhydrid, dann mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es sind schön krystallisierte Körper, die sich in Wasser leicht unter Bildung von Acetat und Essigsäure auflösen.

Es scheinen zwei Reihen dieser Körper möglich zu sein von der allgemeinen Formel  $(\text{CH}_3.\text{COO Me})_2, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3.\text{COO Me}, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$ . Die Körper von der Zusammensetzung: 1 Essigsäureanhydrid, 1 Acetat wurden allerdings nur beim Kaliumacetat und Natriumacetat erhalten. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumacetat war es anscheinend ganz regellos, welcher von den beiden Körpern gebildet wurde; mitunter entstand der Körper mit 1 Mol. Natriumacetat, mitunter der mit 2 Mol. Auch Einimpfen des einen oder anderen Körpers ergab nicht immer das gewünschte Resultat. Nur so viel läßt sich sagen, daß meistens der Körper  $(\text{CH}_3.\text{COONa})_2, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$  entstand, wenn die Krystallisation in der Wärme begann, und der Körper  $\text{CH}_3.\text{COONa}, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$ , wenn sich zunächst eine unterkühlte Lösung bildete und die Krystallisation dann plötzlich einsetzte.

Was die Konstitution dieser Verbindungen anbelangt, so kann man ja einfach annehmen, daß das Essigsäureanhydrid ähnlich wie Krystallwasser gebunden ist. Es ist aber noch eine andere Auffassung möglich; man kann die Körper nämlich ebenso gut als Salze von Acetylorthoessigsäuren auffassen. Dann würde dem Körper  $\text{CH}_3.\text{COONa}, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$  die Konstitution:

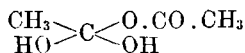


und dem Körper  $(\text{CH}_3.\text{COONa})_2, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}$  die Konstitutionsformel



zukunft.

Auf dieselbe Weise kann man die Assoziationserscheinungen der Fettsäuren erklären; dann wäre z. B. die dimolekulare Essigsäure eine Acetyl-orthoessigsäure,



Welche Rolle die oben erwähnten Körper bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid spielen, soll später untersucht werden.

Natriumacetat-Essigsäureanhydrid,  
(CH<sub>3</sub>.COONa)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>.CO)<sub>2</sub>O.

15 g frisch geschmolzenes Natriumacetat werden mit 200 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt und von Ungelöstem abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich derbe Krystalle ab; zuerst wird mit Essigsäureanhydrid, dann mit absolutem Äther gewaschen und 3 Stunden im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.3270 g Sbst. erfordern 24.39 ccm  $\frac{7}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.4714 g Sbst.: 0.2376 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> Na.	Ber. Essigsäureanhydrid	38.33,	Na	16.35
	Gef.	»	38.03,	» 17.32.

Ziemlich derbe, farblose Krystalle, die bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei höherem Erhitzen wieder fest werden. Läßt man die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalium stehen, so verliert sie allmählich Essigsäureanhydrid. Ein Präparat, welches anfangs 38.03% Essigsäureanhydrid enthielt, zeigte nach 8-tägigem Stehen im Vakuumexsiccator nur noch einen Gehalt von 35.65%.

Natriumacetat-Essigsäureanhydrid, CH<sub>3</sub>.COONa, (CH<sub>3</sub>.CO)<sub>2</sub>O.

Wird ebenso erhalten wie das vorher beschriebene; wenn dieser Körper auskrystallisiert, erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei feiner, verfilzter Nadeln. Diese werden abgesaugt, zuerst mit Essigsäureanhydrid, dann mit absolutem Äther nachgewaschen und kurze Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1024 g Sbst. erfordern 10.8 ccm  $\frac{7}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.3265 g Sbst.: 0.1179 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5</sub> Na.	Ber. Essigsäureanhydrid	55.43,	Na	12.51.
	Gef.	»	54.47,	» 11.71.

Feine, farblose, verfilzte Nadeln. Beim Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz bei 80° zu sintern; bei weiterem Erhitzen schmilzt sie zu einer trüben Schmelze, die zwischen 150° und 160° klar wird; bei stärkerem Erhitzen treten zwischen 180—200° plötzlich Siedeer-

scheinungen auf, und es scheiden sich feste Massen aus; bei 220° ist die Schmelze wieder vollkommen fest geworden. Läßt man den Körper längere Zeit im Vakuumexsiccator über Kalium und Schwefelsäure stehen, so verliert er sehr rasch Essigsäureanhydrid. Ein Präparat, welches anfangs 54.77% Essigsäureanhydrid enthielt, zeigte nach 5-tägigem Stehen im Vakuumexsiccator nur noch einen Gehalt von 37.39%.

**Kaliumacetat-Essigsäureanhydrid**,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOK})_2, (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$ .

5 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert; beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Krystalle ab, die abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid, dann mit absolutem Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden.

0.2471 g Sbst. erfordern 16.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.4009 g Sbst.: 0.2368 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> K.	Ber. Essigsäureanhydrid	34.19,	K	26.22.
	Gef.	»	34.12,	» 26.52.

Daß auch eine Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}, (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$  existenzfähig ist, geht daraus hervor, daß gelegentlich ein Präparat erhalten wurde, welches den für diesen Körper erforderlichen Anhydridgehalt besaß.

Ber. Essigsäureanhydrid 51.00. Gef. Essigsäureanhydrid 49.15.

**Rubidiumacetat-Essigsäureanhydrid**,  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{COORb})_2, (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$ .

5 g frisch geschmolzenes Rubidiumacetat und 30 ccm Essigsäureanhydrid werden 20 Minuten zum Sieden erhitzt; beim Erkalten scheiden sich feine, farblose Krystalle ab. Sie werden abgesaugt, zuerst mit Essigsäureanhydrid, dann mit absolutem Äther gewaschen und einige Stunden im Vakuumexsiccator über Kalium und Schwefelsäure getrocknet.

0,3632 g Sbst. erfordern 29.15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.3706 g Sbst.: 0.2338 g Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> Rb.	Ber. Essigsäureanhydrid	26.10,	Rb	43.70.
	Gef.	»	26 89,	» 40.54.

**Caesiumacetat-Essigsäureanhydrid**,  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{COOCs})_2, (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$ .

10 g frisch geschmolzenes Caesiumacetat werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten zum Sieden erhitzt und von etwas Ungelöstem abfiltriert. Nach dem Erkalten erfolgt langsam Abscheidung von farblosen Krystallen; letztere werden abgesaugt, zuerst mit Essigsäureanhydrid,

dann mit absolutem Äther gewaschen und einige Zeit im Vakuum-exsiccator getrocknet.

0.4332 g Sbst. erfordern 17.81 ccm  $\frac{1}{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. — 0.4264 g Sbst.: 0.3208 g Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>Cs. Ber. Essigsäureanhydrid 20.99, Cs 54.71.  
Gef. » » 20.97, » 55.25.

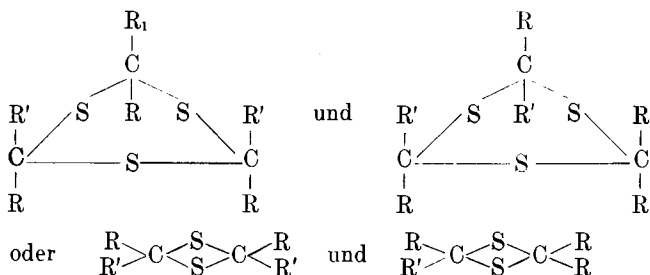
## 572. Emil Fromm: Über Thioderivate der Ketone.

(VI. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.,  
Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Im Einklang mit den Anschauungen der Stereochemie ist vom Trithioformaldehyd nur eine Modifikation aufgefunden worden, während alle anderen Aldehyde, soweit sie daraufhin untersucht wurden, stets zwei stereoisomere, tripolymerer Thioaldehyde geliefert haben. Im Einklang mit derselben Theorie steht es auch, daß das Aceton nur ein einziges Trithioacetone zu liefern imstande ist. Die Ketone mit zwei verschiedenen Radikalen R.CO.R' sollten nun nach derselben Theorie wieder zwei isomere Thioderivate liefern können:



Bisher sind jedoch alle Versuche, bei der Schwefelung solcher Ketone die beiden Isomeren aufzufinden, mißglückt. So erhielten Baumann und Fromm<sup>2)</sup> aus Acetophenon nur ein Trithioacetophenon, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>, und neben demselben ein an Schwefelwasserstoff ärmeres Produkt C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>. So erhielten ferner Fromm und Ziersch<sup>3)</sup> aus

<sup>1)</sup> Vergl. Baumann und Fromm, diese Berichte **22**, 1035, 2592 [1889]; **28**, 895 [1895]; Fromm und Ziersch, diese Berichte **39**, 3599 [1906]; Fromm und Höller, diese Berichte **40**, 2978 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 897 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3599 [1906].