

Damit ist mit Sicherheit bewiesen, daß die durch Zerner und Mitarbeiter in den Systemen Toluol-SO₂ liq. und Tetralin-SO₂ liq. beobachteten Entmischungen dem Einfluß des Wassers zuzuschreiben sind.

Nicht unbemerkt möchte ich lassen, daß sich bei den Versuchen mit Tetralin die Notwendigkeit ergeben hat, diesen Stoff vor Gebrauch zu destillieren, und nur die Fraktion mit genauem Siedepunkt für die Bestimmungen zu gebrauchen. Tetralin oxydiert sich nämlich teilweise an der Luft, und gibt dann mit flüssigem Schwefeldioxyd keine vollkommen klaren Lösungen mehr, sondern trübe Mischungen, aus denen sich beim Stehen eine geringe, schwerere Flüssigkeitsschicht absetzt.

Im Lichte der obenstehenden Erörterungen scheint mir ferner die von Zerner und seinen Mitarbeitern angegebene beschränkte Mischbarkeit bei den Systemen:

Naphthalin - SO₂ liq.
Rizinusöl - SO₂ liq.
Leinöl - SO₂ liq.

berechtigtem Zweifel unterworfen, und es wird auch für diese Systeme eine kritische Nachprüfung erforderlich sein. Ich möchte eine solche gegebenenfalls gerne den Herren Zerner, Weiß und Opalski überlassen.

Schließlich spreche ich an dieser Stelle Herrn ing. chem. A. P. G. Mijnlief dank aus für seine Mithilfe bei dem vorläufigen Versuche.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, daß die von Zerner, Weiß und Opalski angegebene beschränkte Mischbarkeit von Toluol und flüssigem Schwefeldioxyd, resp. von Tetralin und flüssigem Schwefeldioxyd nicht besteht, und daß die von ihnen beobachteten Entmischungen verursacht sind durch den Wassergehalt des von ihnen verwendeten Schwefeldioxyds. [A. 268.]

Bemerkung zu vorstehender Mitteilung.

Von E. ZERNER, H. WEISZ und H. OPALSKI, Wien.

(Eingeg. 22./12. 1922.)

In der vorstehenden Mitteilung beanstandet Herr Fontein einige Punkte unseres in der Ztschr. f. angew. Chemie 35, 253 publizierten Artikels. Fontein behauptet, daß Toluol und flüssiges Schwefeldioxyd, ebenso wie Tetralin und flüssiges Schwefeldioxyd ein System völlig mischbarer Flüssigkeiten bilden, während wir sie nur für teilweise mischbar gehalten haben. Die teilweise Mischbarkeit sei durch den Wassergehalt des verwendeten Schwefeldioxyds vorgetäuscht worden.

Wir haben die seinerzeit verwendeten Röhrchen nunmehr neuerlich untersucht und nehmen keinen Anstand zu erklären, daß Fontein ganz recht hat. Toluol und Tetralin sind tatsächlich mit Schwefeldioxyd völlig mischbar.

Fontein bezweifelt auch die von uns angegebene beschränkte Mischbarkeit der Systeme Naphthalin-Schwefeldioxyd, Rizinusöl-Schwefeldioxyd und Leinöl-Schwefeldioxyd. Leider sind wir aus äußeren Gründen auf absehbare Zeit nicht in der Lage, uns eingehend neuerlich mit dem Gegenstand zu befassen, insbesondere Versuche mit völlig wasserfreiem Schwefeldioxyd auszuführen. Wir haben uns daher darauf beschränkt, einige unserer alten Röhrchen nachzuprüfen und fanden hierbei:

1. Naphthalin 34,3%, Schwefeldioxyd 65,7%: bei Zimmertemperatur klare Lösung, beim Abkühlen reichliche Kristallisation, unverkennbar Naphthalin.

2. Rizinusöl a) 7,2%, 92,8% Schwefeldioxyd, b) 63%, 37% Schwefeldioxyd. a) und b) bei Zimmertemperatur klar. Beim Abkühlen auf -20° gibt a) nach längerer Zeit feste nach oben schwimmende Ausscheidung, b) schwache Trübung.

3. Leinöl 7,8%, 92,2% Schwefeldioxyd. Im Röhrchen, das nunmehr etwa anderthalb Jahre steht, schwimmt ein kleines Klümpchen. Beim Abkühlen auf -20° starke Trübung. Läßt man längere Zeit in der Kältemischung stehen, so tritt Trennung in zwei Schichten ein, untere Schicht (etwa ein Drittel) klar, obere trüb, Aussehen wie eine Emulsion.

Daraus glauben wir schließen zu dürfen, daß wohl Rizinusöl mit flüssigem Schwefeldioxyd völlig mischbar ist, nicht aber Naphthalin oder Leinöl. [A. 289.]

Über den Reaktionsverlauf bei der Synthese des Acetessigesters.

Von Prof. Dr. H. SCHEIBLER, Charlottenburg.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung am 9./6. in der Fachgruppe für organische Chemie.

(Eingeg. am 3./11. 1922.)

Seit der Entdeckung der Acetessigester-Synthese durch Geuther im Jahre 1863 haben sich eine Reihe von Forschern, vor allem Baeyer, Claisen, Nef und Michael damit befaßt, sowohl die experimentellen Bedingungen für das Zustandekommen der Synthese festzulegen, als auch sich von dem Verlauf der hierbei stattfindenden Reaktionen in

ihren einzelnen Phasen Rechenschaft zu geben. Es sind mehrere Theorien aufgestellt worden, bei denen vor allem eine verschiedene Auffassung über das primäre Einwirkungsprodukt von Natrium auf Essigester zum Ausdruck kommt; so nach Baeyer¹⁾ eine Natriumverbindung des Essigesters mit an Kohlenstoff gebundenem Natriumatom („C Natrium-Essigester“) CH₂Na · CO · OC₂H₅, nach Claisen²⁾ ein Additionsprodukt von Natriumäthylat und Essigester CH₃ · C(OC₂H₅)₂ONa, nach Michael³⁾ „O-Natrium-Essigester“, der sich von der tautomeren Enolform des Essigesters ableitet, mit an Sauerstoff gebundenem Natriumatom CH₂ · C(OC₂H₅)₂ · ONa. Dagegen wird allgemein angenommen, daß das Endprodukt der Reaktion aus Natrium-Acetessigester CH₃ · C(ONa) · CH · CO · OC₂H₅ oder aus dem Körper CH₃ · C(OC₂H₅)₂(ONa) · CH₂ · CO · OC₂H₅, der sich leicht in Natrium-Acetessigester und Alkohol spaltet, besteht⁴⁾.

Bevor ich zu diesen verschiedenen Theorien Stellung nehme, sollen die tatsächlichen Beobachtungen besprochen werden, die mir Veranlassung gaben, mich erneut mit dem Problem des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese zu befassen.

Es ist wohl jedem organischen Chemiker aus eigener Erfahrung bekannt, daß bei der Darstellung des Acetessigesters nur dann brauchbare Ausbeuten erhalten werden, wenn der Versuch ohne Unterbrechung im Laufe eines Tages zu Ende geführt wird⁵⁾. Schon die erste Phase des Prozesses, die Auflösung des Natriums im Essigester darf nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmen; man soll vielmehr die Reaktion unterbrechen, sobald das Metall sich gelöst hat, dadurch, daß man das Umsetzungsprodukt in verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure einträgt. Verwendet man verdünnte Schwefelsäure⁶⁾, so erhält man bei der Destillation des Acetessigesters immer einen Vorlauf von Essigsäure, und zwar hiervon um so mehr, wenn fehlerhaft gearbeitet wurde, wenn also die Auflösung des Natriums im Essigester zu viel Zeit in Anspruch nahm oder wenn nachher noch das Reaktionsgemisch zu lange im Sieden erhalten wurde. Man hat bisher wohl allgemein angenommen, daß die im Vorlauf enthaltene Essigsäure der „Säurespaltung“ des Acetessigesters ihre Entstehung verdanke. Da man aber bei richtigem Arbeiten nur so viel verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, bis eben saure Reaktion eingetreten ist und da man sofort die wässrige Schicht im Scheidetrichter abzutrennen pflegt, so ist diese Erklärung unbefriedigend.

Es konnte nun nachgewiesen werden, daß in dem bei der Kondensation entstandenen Einwirkungsprodukt bereits wechselnde Mengen von Natriumacetat enthalten sind, die beim Ansäuern zur Bildung von Essigsäure Veranlassung geben. In der Technik benutzt man zur Abscheidung des Acetessigesters 50%ige Essigsäure⁷⁾, und daher ist das schon vor dem Ansäuern vorhandene Natriumacetat nicht beachtet worden.

Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes, der zur Bildung von Natriumacetat führt, wurde dadurch ermöglicht, daß noch ein anderes Spaltprodukt aufgefunden wurde, das sich neben Natriumacetat bei der Zersetzung des Endproduktes der Essigesterkondensation bildet. Es handelt sich um eine bisher noch nicht beschriebene Verbindung, das Ketenacetal CH₃ · C(OC₂H₅)₂, das also zum Keten CH₃ · CO in derselben Beziehung steht wie das gewöhnliche Acetal zum Acetaldehyd. Das Ketenacetal findet sich in dem bei der Acetessigester-Darstellung zurückgewonnenen Essigester, von dem es getrennt werden kann durch Schütteln mit warmer wässriger Kalilauge bis zur völligen Verseifung des Esters. Durch Extrahieren mit Äther kann man das Ketenacetal der wässrigen Lösung entziehen neben viel Alkohol, der bei der Verseifung des Essigesters entstanden ist. Wird der Alkohol nun an Chlorcalcium gebunden und der Äther unter Verwendung einer gut wirkenden Fraktionierkolonne verdampft, so erhält man das Ketenacetal als eine unter 760 mm bei 77,5–78° siedende Flüssigkeit von schwachem, ätherartigem Geruch, der etwas an den faulen Apfel erinnert. Die physikalischen Eigenschaften des Ketenacetals, daß nämlich sein Siedepunkt mit dem des Alkohols und dem des Essigesters zusammenfällt, daß es einen so wenig ausgeprägten Geruch hat, der neben dem stark riechenden Essigester gar nicht wahrnehmbar ist, und daß es sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht und in Wasser auch in erheblicher Menge löst, haben es verschuldet, daß sich der Körper bisher der Beobachtung entzogen hat. Außer durch die Analyse wurde durch die Bestimmung des Brechungsvermögens der exakte Nachweis erbracht, daß tatsächlich ein Körper der angenommenen Konstitution vorliegt, denn die gefundenen refraktometrischen Daten stimmen mit den berechneten Werten recht gut überein⁸⁾.

Als ungesättigte Verbindung entfärbt das Ketenacetal sofort sodaalkalische Permanganatlösung und etwas weniger schnell eine Lösung

¹⁾ A. v. Baeyer, B. 18, 3456 [1885].

²⁾ L. Claisen u. Lowman, B. 20, 651 [1887].

³⁾ A. Michael, J. pr. [2] 68, 492 [1903]; B. 38, 1933 [1905]. — Auch Claisen hat die Möglichkeit diskutiert, daß O-Natrium-Essigester als Zwischenprodukt auftritt. B. 38, 714 [1905].

⁴⁾ Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. org. Chem., 2. Aufl., I, 2. S., 1108 ff. u. 1125 und Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., III, S. 594 u. 633.

⁵⁾ J. Wislicenus u. Conrad, A. 186, 210 [1877]; Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers, 17. Aufl., Leipzig [1922], S. 171.

⁶⁾ E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organ. Präparate, 9. Aufl., S. 47.

⁷⁾ Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chem., Bd. I, S. 99 [1914].

⁸⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 802 [1922].