

Da sie beinahe die Hälfte des Rohproductes darstellten, so habe ich versucht, sie durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol zu reinigen, aber ohne allen Erfolg, offenbar weil das Gemenge zu viele verschiedene Körper enthält. Aus den schön ausgebildeten gelben Nadeln der verschiedenen Krystallisationen habe ich nur ein farbloses, in Alkohol sehr schwer lösliches Tetrachlornaphtalin durch wiederholtes Umkrystallisiren gewinnen können. Diese Verbindung bildet zusammengefilzte Nadeln, die den Schmelzp. 194° zeigen. Da die Tetrachlorderivate von Faust und Saame bei 130° und $156\text{--}158^{\circ}$ schmelzen, so liegt auch hier eine neue Verbindung vor.

Neben dem Tetrachlornaphtalin scheint sich in den in Alkohol schwer löslicheren Antheilen noch ein zweites Trichlornaphtalin zu befinden, denn als die anhängenden Nitroverbindungen durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerstört wurden, liessen sich daraus schöne, weiche, ungefärbte, bei ungefähr 136° schmelzende Krystallnadeln erhalten, die aber durch die Analyse als ein mit Tetrachlornaphtalin stark verunreinigtes Trichlornaphtalin erkannt wurden. Ich habe leider nicht genug von dieser Substanz gewonnen, um sie vollends reinigen zu können.

Vielleicht wird es gelingen aus der rückständigen Mischung von Nitrochlornaphtalin durch reducirende Agentien ein reines Amidochlornaphtalin darzustellen. Ich bin in dem Universitätslaboratorium zu Upsala damit beschäftigt, die Derivate des neuen Monochlornaphtalins näher zu studiren.

89. A. Oppenheim und H. Precht: Ueber die Bildung von Acetessigäther und Oxyvitinsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXI; vorgetr. von Hrn. Oppenheim.)

Die folgenden Versuche sind durch den Wunsch veranlasst worden, einige Punkte aufzuhellen, welche die Bildung des Acetessigäthers sowohl, wie die der Oxyvitinsäure noch dunkel erscheinen liessen. Namentlich wünschten wir zu entscheiden: 1) ob die Bildung von Natriumacetessigäther ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht und weshalb; 2) ob die Oxyvitinsäure aus reinem Natriumacetessigäther gebildet wird, oder ob die Anwesenheit von Natriumalcoholat für ihre Entstehung wesentlich ist.

I.

Für beide Zwecke war es nothwendig, reinen Acetessigäther bequem in grösserer Menge darzustellen. Wir haben für diesen Behuf die von Geuther, dem Entdecker der merkwürdigen Verbindung, angegebene Methode (Jenaische Zeitschrift 1866, II, 396) nur dahin

abgeändert, dass wir die Substanz, welche durch Auflösen von Natrium in überschüssigem Essigäther beim Erwärmen entsteht, ohne sie durch Erkalten im festen Zustande zu erhalten, ohne sie durch Waschen mit Aether zu reinigen oder in Wasser zu lösen, warm, also in Essigäther gelöst, mit der berechneten Menge Eisessig vermischten und darauf Wasser zusetzten. Als praktischer noch erwies es sich den abgewogenen Eisessig mit dem vierfachen Volum Wasser zu vermengen und nun das Einwirkungsproduct von einem Gewichtstheil Natrium auf die zehnfache Gewichtsmenge Essigäther (also auf einen grossen Ueberschuss des letzteren) warm hineinzugiessen. Das Gemenge von Essigäther und Acetessigäther schwimmt nun auf der Lösung von essigsauerm Natron, welche sich dabei bildet, obenauf und wird abgehoben und fractionirt. Auf diese Weise gelang es in wenigen Tagen fast zwei Kilo reinen Acetessigäther zu gewinnen, der zwischen 180 und 181° überging. Geuther hat als Siedepunkt 180°.8 gefunden.

Ausserdem erhielten wir die bereits von Geuther angegebenen Destillationsproducte, nämlich unterhalb des Siedepunktes des Acetessigäthers die folgenden, Alcohol, Essigäther, Wasser und etwas überschüssig zugesetzte Essigsäure, und oberhalb desselben etwas Dehydracetsäure, während im Destillationskolben Harz zurückblieb und zwar in um so geringerer Menge, je reiner der angewandte Aether und je weniger concentrirt die angewandte Säure war. Vier Versuche, für welche je 300 bis 450 Gr. Natrium genommen wurden, lieferten jeder etwas mehr als die anderhalbfache Menge des angewandten Natriums an Acetessigäther und ausserdem etwa den vierten Theil des angewandten Natriums an Harz neben sehr wenig Dehydracetsäure.

Die Eigenschaften des Acetessigäthers, namentlich auch seine rothe Farbenreaction auf Eisenchlorid, fanden wir absolut, wie Geuther dieselben angiebt. Um die Grösse seines Molecüls festzustellen ward die Dampfdichte genommen. Der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ entspricht das Moleculargewicht 130, also die Dampfdichte 65.0. Gefunden ward im Hofmann'schen Apparate unter Anwendung von Anilindampf 65.15.

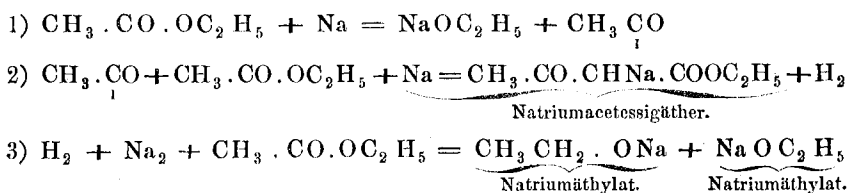
II.

Gewöhnlich beginnt die Einwirkung des Natriums auf Essigäther in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung. Bei Anwendung sehr reinen, trocknen Essigäthers, wie er uns zuweilen aus der Kahlbaum'schen Fabrik geliefert ward, musste von vorn herein erwärmt werden. Fügt man dem Essigäther etwas Phosphorsäureanhydrid hinzu, so hält dasselbe allen Alcohol zurück und man destillirt absoluten Essigäther über, welcher Natrium nur sehr langsam beim Er-

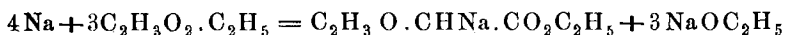
wärmen im Wasserbade und ohne Wasserstoffentwicklung löst. Es ist dies eine bestätigende Wiederholung der Beobachtungen, welche Ladenburg über Essigäther veröffentlicht hat, welchen er mittelst Siliciumchlorids gereinigt hatte (diese Ber. III, 305), sowie derjenigen, welche Löwig und Weidmann bereits 1840 veröffentlicht haben. (Ann. Chem. Pharm. 36, 297.)

Hat die Einwirkung des Natriums auf den reinen Essigäther einmal begonnen, so setzt sie sich nun in beschleunigtem Tempo fort, offenbar weil dabei Natriumäthylat gebildet wird, und dieses auch ohne trocken zu sein, sich mit Essigäther zu Natriumacetessigäther und Alcohol umsetzt (siehe diese Notiz Absatz IV). Aber auch jetzt entweicht kein Wasserstoff.

Um diese Erscheinung zu erklären, nahm Wanklyn (diese Ber. II, 426) zu der Annahme eines hypothetischen Natriumtriacyls seine Zuflucht, welches bei dieser Reaction vorübergehend entstehen soll. Eine solche unwahrscheinliche Hypothese ist überflüssig. Wir glauben vielmehr in dem folgenden Reactionsschema eine wahrscheinlichere Erklärung zu liefern.



In Worten: Es bilden sich zunächst (Gleichung 1 und 2) aus 2 Molecülen Essigäther und zwei Atomen Natrium, ein Molecül Natriumacetessigäther und ein Molecül Natriumalcoholat. Die hierbei freiwerdenden 2 Atome Wasserstoff verwandeln in einem dritten Molecül Essigäther die Acetylgruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ in Oxyäthyl $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$ — welches mit einem dritten Natriumatom zu Natriumalcoholat zusammentritt, während die freiwerdende Oxäthylgruppe dieses Molecüls Essigäther sich mit einem vierten Natriumatom verbindet. Das Resultat dieser Umsetzung wäre also: dass drei Molecüle Essigäther mit vier Atomen Natrium drei Molecüle Natriumalcoholat und ein Molecül Natriumacetessigäther bilden:



Für diese Auffassung giebt es keine quantitativ-analytischen sondern nur einen quantitativ-synthetischen Beweis, welcher selbstverständlich nicht die Schärfe eines analytischen Beweises haben kann. Vier Atome = 92 Gewichtstheile Natrium sollen ein Molecül = 130 Gewichtstheile Acetessigäther oder 1 Gewichtstheil Natrium soll 1.41 Gewichtstheile Acetessigäther bilden.

Gefunden ist in vier verschiedenen Versuchen (siehe oben Absatz I), dass mit 1 Gewichtstheil Natrium 1.5 Gewichtstheile Acetessigäther oder selbst etwas mehr erzielt wird. Das Versuchsergebniss kommt also der Theorie äusserst nahe. Dass es die Theorie um etwas übersteigt, rührt offenbar daher, dass (wie weiter unten bewiesen werden wird) Natriumalcoholat mit Essigäther sehr langsam und unvollständig in Alkohol und Natriumacetessigäther übergehen. Die kleine Menge des letzteren, welche so entsteht, tritt also zu der theoretisch vorher gesehenen Menge hinzu.

III.

Um zu entscheiden, ob zur Bildung von Oxyvitinsäure Natriumacetessigäther und Chloroform genügen, oder ob die Gegenwart von Natriumalcoholat ausserdem erforderlich ist, wurden 10 Gramm Natrium in einem kleinen Ueberschuss an reinem Acetessigäther, unter Zusatz von Benzol, gelöst. Da sich ergab, dass Chloroform bei der Siedetemperatur des Benzols nicht einwirkt, ward das letztere abdestillirt, der dickflüssige Rückstand in Chloroform gelöst und in zwei Röhren vertheilt, deren eine auf 100° , die andere auf 120° erhitzt ward. In beiden Röhren hatte sich Kochsalz gebildet. Ihr Inhalt ward, getrennt, mit Natronlauge vermengt und darauf mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es schied sich aus beiden Producten nur etwas Harz, aber keine Spur von Oxyvitinsäure aus.

Der Versuch ward noch einmal ohne Anwendung von Benzol wiederholt, mit demselben Erfolg.

Jetzt wurden 10 Gramm Natrium in 65 Gramm reinem Acetessigäther und dem dreifachen Volum Benzol gelöst und das Product mit einer Lösung von 5 Gramm Natrium in einem Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt. Das Gemenge ward im offenen Kolben mit Chloroform erhitzt. Es schied sich sofort Kochsalz aus. Verseifung mit Natronlauge und Zusatz von Salzsäure ergab einen reichlichen Niederschlag von Oxyvitinsäure, im rohen Zustande $5\frac{1}{2}$ Gr., im reinen Zustande $4\frac{1}{2}$ Gr. wiegend. Bei einem zweiten Versuche wurden 32 Gramm reinen Acetessigäthers mit 20 Gramm absolutem Alkohol gemischt und in dem Gemisch $7\frac{1}{2}$ Gr. Natrium gelöst. In ähnlicher Weise behandelt gab es eine Ausbeute von 3.2 Gr. Oxyvitinsäure. Diese Ausbeute entspricht derjenigen, welche mit Essigäther, Natrium und Chloroform erhalten worden ist. (Oppenheim und Pfaff; diese Ber. Bd. VII, 931).

Hierdurch war bis zur Evidenz die Nothwendigkeit der Anwesenheit des Natriumalcoholats nachgewiesen.

Da sich die zweibasische Oxyvitinsäure $C_9H_8O_5$ auf Kosten von 1 Molecül Chloroform $CHCl_3$ mit 2 Molecülen Acetessigäther $C_4H_4NaO_2 \cdot OC_2H_5$ bilden muss, so dient also offenbar das Natrium-

alkoholat dazu, um nach theilweiser Einwirkung des Chloroforms in den Rest von 1 Molecül Acetessigäther ein zweites Atom Natrium einzuführen, wodurch das dritte Chloratom des Chloroforms abgespalten werden kann. Diese in der eben citirten Abhandlung bereits als möglich hingestellte Erklärung (diese Ber. VI, 933) ist damit bewiesen.

Was die Einwirkung des Chloroforms auf reinen Natriumacetessigäther anlangt, so beschränkten wir uns jedoch nicht auf den rein negativen Nachweiss, dass dabei keine Oxyvitinsäure entsteht. Das Verseifungsproduct mit Natronlauge ward in einem ferneren Versuch vielmehr mit Essigsäure übersättigt und mit Bleiacetat vermengt. Der entstehende reichliche Niederschlag ward in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff gemengt. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen eine strahlige, krystallinische, saure, in Wasser leicht lösliche Masse, die mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt und welche den Ausgangspunkt fernerer Untersuchungen bilden wird.

Schon heute lässt sich vermuthen, dass sie das Einwirkungsproduct des Chloroforms auf 3 Molecüle Acetessigäther (also wohl eine neue dreibasische Säure) ist.

IV.

Nach den obigen Versuchen kann die Bildung der Oxyvitinsäure als Beweis für die Anwesenheit von Natriumacetessigäther und Natriumalkoholat, also gewissermaassen als Reagenz auf die gleichzeitige Anwesenheit beider Substanzen angesehen werden.

Wir benutzten dieselbe um die Umsetzung von Natriumalkoholat und Essigäther einer Controle zu unterwerfen und gleichzeitig zu versuchen, ob Chloroform mit einem Gemenge der letztgenannten Substanzen eine gute Ausbeute an Oxyvitinsäure liefert.

23 Gramm Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 125 Gr. Essigäther 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Sie lieferten mit Chloroform in der beschriebenen Weise behandelt 5 Gr. Oxyvitinsäure. Auf gewöhnlichem Wege hätten 23 Gr. Natrium etwa 12 Gr. Oxyvitinsäure liefern müssen.

Die Umwandlung, welche Geuther für trocknes Natriumalkoholat und Essigäther bei 130° bewiesen hat (a. a. O. IV, 244), findet also, jedoch langsam, auch mit einer Lösung desselben in Alkohol bei 78° statt.

Zur Darstellung der Oxyvitinsäure empfiehlt sich diese Methode natürlich nicht. Der Versuch zeigt jedoch, weshalb alkoholhaltiger Essigäther mit grösserer Leichtigkeit in Natriumacetessigäther umgewandelt wird als die reine Substanz.

In der obigen Erklärung der Bildung des Acetessigäthers ist auf die von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 145, 78) angenommenen Verbindungen, Natriumessigäther $\text{CH}_3\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,

Dinatriumessigäther und Trinatriumessigäther keine Rücksicht genommen. Geuther hat die Nichtexistenz der beiden letzteren a. a. O. bereits nachgewiesen. Alle Synthesen lassen sich auch ohne den ersteren dieser Körper erklären, dessen Annahme demnach nicht nur als unbewiesen, sondern auch als unnöthig erscheinen muss.

90. A. Oppenheim und H. Precht: Darstellungsmethode und Eigenschaften der Dehydracetsäure.

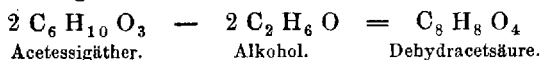
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXII; vorgetrag. von Hrn. Oppenheim).

Aus Natriumacetessigäther hat Geuther (Jenaische Zeitschrift II, 387 ff.) durch Erhitzen mit Kohlensäureanhydrid oder Salzsäure als Nebenproduct kleine Mengen einer krystallinischen einbasischen Säure erhalten, welche er Dehydracetsäure nannte und deren Eigenschaften und Zusammensetzung $C_8 H_8 O_4$ er sammt denjenigen mehrerer ihrer Salze mit grosser Schärfe und Genauigkeit festgestellt hat.

Die im vorhergehenden Aufsatz beschriebene Bereitung des Acetessigäthers hat auch uns nur kleine Mengen dieses Körpers in die Hände gegeben, und da ihre Constitution und ihre Zersetzungen und Derivate noch unbekannt sind, suchten wir zunächst nach Mitteln, um grössere Mengen derselben zu erwerben.

Die schon von Geuther ausgesprochene Vermuthung, dass die Erwärmung des Natriumacetessigäthers allein Dehydracetsäure liefert führte uns dazu, Acetessigäther in offenen Gefässen mit Rückflusskühler auf ihren Siedepunkt oder in zugeschmolzenen Röhren darüber hinaus zu erhitzen. In ersterem Falle gewannen wir durch Fractionirung aus 500 Gr. Aether nach zehntägigem Erhitzen nur 16 Gr. Dehydracetsäure und auch im zweiten Falle war die Ausbeute nicht günstiger.

Rein empirisch aufgefasst, besteht der Uebergang des Acetessigäthers in Dehydracetsäure darin, dass 2 Molecüle des ersteren 2 Molecüle Alkohol abgeben:



Wir versuchten deshalb nach Grove's Methode (diese Ber. VII, 241) durch Zufügen von Chlorzink und Einleiten von Salzsäuregas, diese Abspaltung zu beschleunigen. Allerdings bildeten sich so grosse Mengen von Chloräthyl; doch lieferte der stark gefärbte Rückstand beim Fractioniren nicht die gewünschte Verbindung.

In der That ist auch die Entstehung der Dehydracetsäure keine so einfache Umsetzung, wie die obige Gleichung sie darstellt. Viel-