

516. Willgerodt: Zur Kenntniss einiger vom Acetonchloroform abstammender Säuren.

(Eingegangen am 5. August.)

1. Ueber die Acetonaloxyisobuttersäure.

Wie aus einer Veröffentlichung des Hrn. M. R. Engel¹⁾ zu ersehen ist, beschäftigt sich derselbe mit der von mir zuerst aufgefundenen Acetonaloxyisobuttersäure, sowie überhaupt mit denjenigen Säuren, die bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Aceton und Chloroform in Gegenwart von Alkohol entstehen. Da Hr. Engel auf einen an mich gerichteten Brief von mir erfahren hat, dass ich mich noch mit dem Acetonchloroform und seinen Derivaten beschäftige, und da ich denselben gebeten habe, mir die Bearbeitung dieses Feldes noch einige Zeit zu belassen, so kann ich die Veröffentlichung des Hrn. Engel nur in der Weise deuten, dass er die Acetonaloxyisobuttersäure für keinen Abkömmling des Acetonchloroforms hält. Dass dies indessen der Fall ist, habe ich im Verein mit dem Hrn. F. Dürr bewiesen: 1. Ein Gemisch von Acetonchloroform und Aceton liefert, mit gepulvertem Aetzkali in Berührung gebracht und schliesslich erwärmt, Kalium-acetonaloxyisobutytrat, aus dem die Säure mit ihren charakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 195—200°) gewonnen wurde.

2. Aceton und Chloroform in einem solchen Verhältniss vereinigt, dass sich 3 Moleküle des ersteren mit 2 Molekülen des letzteren zu verbinden vermögen, liefern, wenn man nach und nach eine Gewichtsmenge von Kalihydratpulver hinzufügt, die einem Ueberschuss von 8 Molekülen der Base entspricht, und darauf eine längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, als Hauptproduct acetonaloxyisobuttersaures Kalium.

Dass die Bildung der Acetonaloxyisobuttersäure über das Acetonchloroform stattfindet, und dass man ihr Auftreten selbst bei einem bescheidenen Alkalizusatz nicht vermeiden kann, habe ich bei meinen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand hinlänglich betont²⁾.

Die Bedingungen, diese Säure als Hauptproduct zu erzeugen, waren damit selbstverständlich und von mir nicht nur erkannt, sondern auch praktisch verworther worden.

Dass nun Hr. Engel bei der Darstellung der Acetonaloxyisobuttersäure dadurch ein günstiges Resultat erhält, dass er das Reaktionsgemisch mit der gehörigen Menge Alkali versieht und mit Aethylalkohol versetzt, kann nicht Wunder nehmen, denn bei dem richtigen Verhältniss der auf einander einwirkenden Körper wird die Reaction

¹⁾ Comptes rendus; Tome CIV, No. 10, 688 (mars 1887).

²⁾ Diese Berichte XV, 2308—13.

immer in demselben Sinne verlaufen, so lange nicht Substanzen hinzugefügt werden, welche die Condensation verhindern. Der Alkohol fördert sicherlich die Salzbildung, vielleicht auch die Vereinigung der Moleküle. — Ob indessen ein solcher Alkoholzusatz in Bezug auf die Ausbeute der Säure dem von mir längst angewandten Aetherzusatz oder einem Ueberschuss von Aceton vorzuziehen ist, kann nur durch vergleichende Versuche festgestellt werden.

Erfreulich war es für mich, dass Hr. Engel meine Resultate durch analytische Daten bestätigt hat. Leider konnte ich ihm das Studium der in Betracht kommenden Säuren nicht allein überlassen, da ich Hrn. Dürr damit betraut hatte, der sich durch die Veröffentlichung des Hrn. Engel nicht veranlasst fühlte, von seinen bereits weit fortgeschrittenen Untersuchungen abzustehen.

Zur Kenntniss der Acetonaloxysisobuttersäure theilen wir nun mit, dass die reine, vollständig chlorfreie Säure gegen 197° (uncorr.) siedet und selbst bei längerem Stehen und Kühlen flüssig bleibt; sie hat einen charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch und liefert als freie Säure die folgenden analytischen Daten:

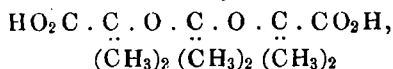
Ber. für $C_{11}H_{20}O_6$	Gefunden
C 53.22	53.19 pCt.
H 8.06	8.55 „

Dampfdichte

124	118.5	122.2.
---------------	-------	--------

Diese Dampfdichten wurden nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode ausgeführt. Die Wärme des zur Vergasung der Säure angewandten Luftbades betrug 260° ; eine Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden, weil sie zur Dissociation der Säure führt.

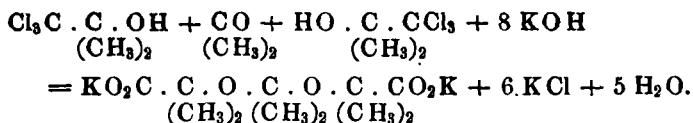
Durch die vorstehenden Zahlen ist die empirische Formel der Verbindung vollständig festgestellt; ihre Constitutionsformel ergibt sich aus ihrer Zersetzung durch Wasser in der Hitze ¹⁾. Da sie dabei die tertiäre Oxyisobuttersäure liefert, so muss die Condensation an den mittleren Kohlenstoffatomen der Acetonmoleküle von Statten gegangen sein und es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass die schon früher von mir gegebene Strukturformel der Acetonaloxysisobuttersäure:



die richtige ist.

Darstellung und Umsetzung der Säure führen weiter zu der Kenntniss, dass sie schliesslich aus Acetonchloroform und Aceton nach folgender Gleichung aufgebaut wird:

¹⁾ Diese Berichte XV, 2310.



Ob sich die Acetonaloxyisobuttersäure durch Condensation von Aceton und Acetonsäure gewinnen lässt, ist nicht experimentell von uns nachgewiesen.

Alle dargestellten Salze der Acetonaloxyisobuttersäure, die analysirt wurden, sprechen dafür, dass sie eine zweibasische Säure ist.

1. Ueber das glasige Baryumsalz ¹⁾ sei noch bemerkt, dass es in feinen Nadelchen zu krystallisiren vermag, wenn man seine verdünnte, wässrige Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure hinstellt. Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes (2.58 pCt.) deutet nur auf $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser (ber. 2.3 pCt.). Das wasserfreie Salz lieferte 35.59 pCt. Baryum statt 35.6 pCt.

2. Das Bleisalz konnten wir nicht zur Krystallisation bringen; die wässrige Lösung dunstet oder dampft zunächst zu einer klebrigen Masse ein, die beim Erhitzen auf 150° fest und glasig wird. Zerreibt man dieses glasige Salz, so zieht es begierig Wasser an und verwandelt sich wiederum in eine klebrig feuchte Masse. Das trockene glasige Bleisalz entspricht der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Pb}$:

	Gefunden	Berechnet
Pb	45.57	46.13 pCt.

3. Das Zinksalz, dargestellt aus der wässrigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat, krystallisirt aus wässriger Lösung in kugligen Aggregaten, die aus feinen glänzenden Schüppchen bestehen. Die zwischen Papier abgepressten Krystalle lieferten, auf 140° erhitzt, 6.68 pCt. Wasser; sie scheinen somit 1 Molekül Wasser zu enthalten, denn die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Zn} + 1 \text{H}_2\text{O}$ verlangt 5.5 pCt. Wasser. Das wasserfreie Zinksalz lieferte 20.6 pCt. Zink statt 20.9 pCt. — Hieraus geht hervor, dass sich unsere Ergebnisse nicht ganz mit denen des Herrn Engel ²⁾ decken, und es will mir fast erscheinen, als ob ein und dasselbe Salz mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren kann.

4. Das Calciumsalz, mittelst Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt, vorzüglich an der Oberfläche der wässrigen Lösung, in schönen kleinen Säulchen. Beim Trocknen bei 140° verliert es 8.5 pCt. Wasser; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ca} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ verlangt 8.6 pCt. Wasser. Das wasserfreie Salz lieferte 13.76 pCt. statt 13.99 pCt. Calcium.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2310 u. 11.

²⁾ Compt. rend. 1887, 638.

2. Ueber die Acetonoxysisobuttersäure.

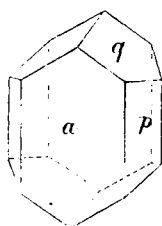
Die Acetonoxysisobuttersäure habe ich bis jetzt nur einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des Acetonchloroforms erhalten¹⁾ und zwar zu einer Zeit, als ich das Reaktionsgemisch mit Aether und Acetonüberschuss versetzt hatte. Diese Säure krystallisirte aus der Acetonaloxyisobuttersäure, wenn dieselbe auf Uhrgläser gegossen und eine längere Zeit stehengelassen wurde.

Die Verbrennung der festen Säure lieferte 47.06 pCt. Kohlenstoff und 8.6 pCt. Wasserstoff und deutet darauf hin, dass sie mit 1 Molekül Wasser krystallisirt, denn die Formel $C_7H_{14}O_4, H_2O$ verlangt 46.68 pCt. Kohlenstoff und 8.88 pCt. Wasserstoff. Die Analyse des Baryumsalzes wurde schon früher l. c. angeführt. — Die freie Säure, die zu der obigen Analyse verwendet wurde, war jahrelang in einem verkorkten Röhrchen aufbewahrt worden; aus diesem Grunde war eine geringe Verwitterung eingetreten, was durch die Zahlen der Verbrennung, sowie auch durch die krystallographischen Angaben, die ich der Güte des Hrn. Dr. Stuhlmann verdanke, constatirt wird. Hr. Stuhlmann theilt mir mit, dass die Acetonoxysisobuttersäure in bis 2 mm grossen, ringsum gut ausgebildeten Krystallen vorliege. Die Resultate der krystallinischen Untersuchung sind:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.719 : 1 : 0.609.$$

$$\beta = 109^\circ 20'.$$



Beobachtete Formen:

$$a = (100) \infty P \infty.$$

$$p = (110) \infty P.$$

$$q = (011) P \infty.$$

	Gemessen	Berechnet
$a : q (100) : (011)$	$73^\circ 19'$	—
$a : p (100) : (110)$	$58^\circ 21'$	—
$q : q (011) : (0\bar{1}1)$	$59^\circ 46'$	—
$q : p (011) : (110)$	$54^\circ 10'$	$54^\circ 57'$
$q : p (011) : (1\bar{1}0)$	$72^\circ 55'$	$74^\circ 8'$

Eine eingehendere optische Untersuchung war wegen der rauhen Oberfläche der Krystalle nicht möglich. Die beobachtete Auslöschungsrichtung stimmte mit der geometrischen Symmetrie überein. (St.)

¹⁾ Diese Berichte XV, 2312.

Schliesslich sei von mir nochmals betont und darauf hingewiesen, dass sich bei der Darstellung von Acetonchloroform mindestens drei auf diesen Körper zurückführbare organische Säuren bilden, die mit Sicherheit erkannt worden sind: Acetonsäure, Acetonaloxyisobuttersäure, Acetonoxybuttersäure, und dass sich die Wege zu ihrer directen Darstellung nach dieser Kenntniss von selbst ergeben:

1. Zur Gewinnung der Oxyisobuttersäure behandelt man das feste ¹⁾ Acetonchloroform ohne Acetonzusatz mit Wasser oder wässrigen Lösungen der Alkalihydrate.

2. Zur Darstellung der Acetonaloxyisobuttersäure condensirt man 2 Moleküle Acetonchloroform mit 1 Molekül Aceton oder, was bequemer ist, 2 Moleküle Chloroform und 3 Molekülen Aceton mit Hülfe von 8 Molekülen Kaliumhydroxyd, sodass man sofort zu dem Salze der Säure gelangt.

3. Die Acetonoxyisobuttersäure, deren Formel mit Hülfe von 2 Molekülen Aceton und 1 Molekül Chloroform oder aus 1 Molekül Acetonchloroform und 1 Molekül Aceton aufgebaut ist, wird nur erzeugt werden können, wenn man die Condensation in Gegenwart eines gehörigen Acetonüberschusses ausführt. Meine Versuche über diesen Gegenstand sind noch nicht vollendet; ich werde darauf zurückkommen, sobald ich über die Resultate berichte, die ich über die Condensationsversuche des Acetonchloroforms mit andern Ketonen erhalten habe.

Freiburg i. B., den 3. August 1887.

517. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ über obigen Gegenstand haben wir die Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol bei Gegenwart von Chlorzink beschrieben; gleichzeitig erwähnten wir, dass Hr. Professor v. Baeyer uns mit grosser Bereitwilligkeit das weitere Studium des schön krystallisirenden Körpers, den er durch Condensation von

¹⁾ Nach Untersuchungen, die ich mit Hrn. Genieser ausgeführt habe, hat sich ergeben, dass das flüssige und feste Acetonchloroform nicht identisch sind und dass nur die feste Verbindung der bislang gegebenen Formel $\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CCl}_3)$ entspricht, dass aber dem flüssigen Körper die Formel $\text{ClO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CHCl}_2)$ zukommt.

²⁾ Diese Berichte XX, 850.