

Ich will nicht schliessen, ohne meinem Assistenten Dr. H. Kauffmann, welcher die Güte hatte, die Analysen der behandelten Derivate vorzunehmen, meinen Dank auszusprechen.

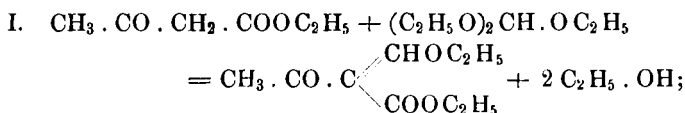
Genf, März 1896.

179. L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf Ketonsäureäther, Ketone und Aldehyde.

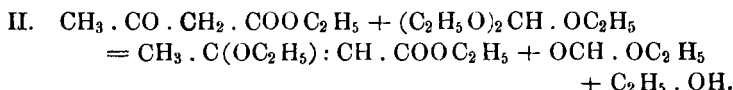
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 26. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über die Einwirkung des Orthoameisenäthers auf den Acetessigäther berichtet und gezeigt, dass dieselbe in doppelter Weise verlaufen kann. Unter gewissen Bedingungen findet Condensation zu Aethoxymethylen-Acetessigäther statt:



unter anderen Bedingungen wird das *o*-Aethylderivat des Acetessigäthers, der schon durch Friedrich's Untersuchungen²⁾ bekannte Aethoxycrotonsäureäther, gebildet:



Aus dem Aethoxycrotonsäureäther kann durch Verseifung leicht die freie Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, und aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure der Aethyläther des Isoacetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$, (Siedep. 62°) gewonnen werden.

Die durch Gleichung II ausgedrückte Reaction habe ich nun noch auf einige andere Ketonsäureäther angewandt. Acetondicarbonsäureäther liefert sehr glatt das entsprechende *o*-Aethylderivat $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (farbloses, in Alkalien unlösliches Oel vom Siedepunkt 146—147° bei 11 mm); durch Verseifung entsteht daraus die krystallinische, unscharf und unter Kohlensäureentwicklung bei 182—183° schmelzende *o*-Aethylacetondicarbonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. — Aus Benzoylessigäther wurden die folgenden Verbindungen dargestellt:

¹⁾ Diese Berichte 26, 2729.

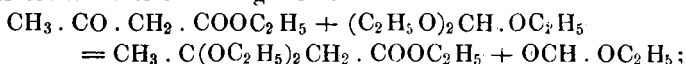
²⁾ Ann. d. Chem. 219. 333.

1. *o*-Aethyl-Benzoylessigäther, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$. Oelig, in Alkalien unlöslich, Siedep. $171-173^\circ$ bei 17 mm.

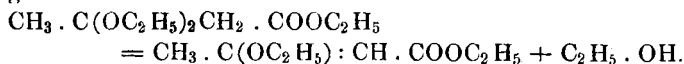
2. *o*-Aethyl-Benzoylessigsäure, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOH$; krystallinisch, in Wasser wenig löslich; schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 162° .

3. Aethyläther des Isoacetophenons, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) = CH_2$. Oelig; Siedepunkt $209-210^\circ$; spezifisches Gewicht 0.973 bei 15° .

Die Umwandlung der Ketonsäureäther in die *o*-Aethylderivate verläuft äusserst glatt; bequem kann 1 k Acetessigäther in einem Tage in annähernd die gleiche Menge Aethoxycrotonsäureäther verwandelt werden. Was nun den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction betrifft, so hat sich derselbe durch die Beobachtung klarstellen lassen, dass dem Aethoxycrotonsäureäther, *ehe man ihn destillirt*, reichliche Mengen von β -Diäthoxybuttersäureäther, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, beigemischt sind. Durch Innehaltung gewisser Bedingungen, Operiren bei niedriger Temperatur usw. kann man es leicht erzielen, dass fast nur der letztere Aether entsteht. Der primäre Vorgang bei der Einwirkung des Orthoameisenäthers auf den Acetessigäther besteht also in einem Austausch des Ketonsauerstoffs gegen 2 Aethoxylreste, sodass einerseits Diäthoxybuttersäureäther und andererseits Ameisenäther gebildet wird:



secundär, d. h. bei der nachfolgenden Destillation, wird der Diäthoxybuttersäureäther dann in Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther zerlegt:

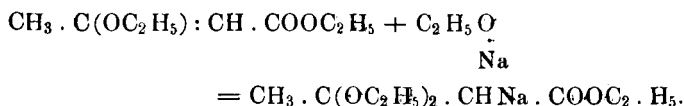


Den zahlreichen Widerlegungen der Nef'schen Ansicht über die Constitution des Acetessigäthers gesellt sich damit eine neue und kaum zu erschütternde zu. Curtiss¹⁾ hat zwar versucht, meine Beobachtungen im Sinne der Nef'schen Acetessigätherformel zu deuten, indem er in der Reaction nichts anderes erblicken will als eine einfache Aetherification von $CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot COOC_2H_5$ zu $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Vorstehenden wird er indessen entnehmen, dass diese Erklärung des Vorganges mit den Thatsachen in Widerspruch steht und demnach nicht richtig sein kann.

Wie der Diäthoxybuttersäureäther beim Destilliren in Alkohol und Aethoxycrotonsäureäther zerfällt, so kann er aus dem letzteren durch Addition von Alkohol auch wieder zurückerhalten werden. Die

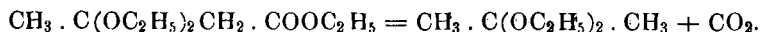
¹⁾ Curtiss, Americ. Chem. Journ. 17, 437.

Fähigkeit des Alkohols, sich an Kohlenstoffdoppelbindungen anzulagern, habe ich zuerst bei meinen Untersuchungen (1883) über den Benzal-malonsäureäther¹⁾ wahrgenommen, indem bei der Verseifung dieses Aethers statt des benzal-malonsauren Kaliums das Kaliumsalz der Aethoxybenzylmalonsäure entstand. Die Anlagerung von Alkohol an den Aethoxycrotonsäureäther erfolgt leicht, zum Theil schon in der Kälte, beim Auflösen des Aethers in alkoholischem Natriumäthylat:



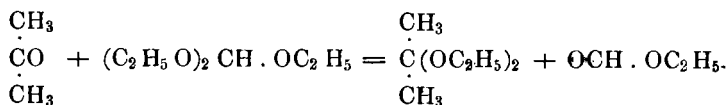
Durch Zufügen von Eisessig zu der Mischung kann man den Diäthoxybuttersäureäther in Freiheit setzen und durch Ausfrieren von dem festen Aethoxycrotonsäureäther trennen.

Durch Verseifen des Diäthoxybuttersäureäthers mit alkoholischem Natron erhält man das schön krystallisirende Natriumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO Na}$ und aus diesem die syrupöse und wenig beständige freie Diäthoxybuttersäure. Unterwirft man die letztere der Destillation, so zerfällt sie in Kohlensäure und das dem Acetal entsprechende Derivat des Acetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, (campher-artig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 114°):



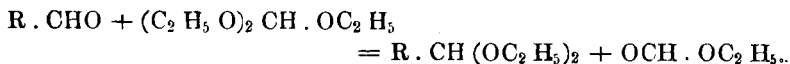
Körper der letzteren Art scheinen bis jetzt noch nicht erhalten worden sein; meines Wissens sind nur die correspondirenden Thio-derivate, die Mercaptole, bekannt.

Viel bequemer und einfacher kann die letzterwähnte Verbindung direct aus Aceton durch Behandlung mit Orthoameisenäther gewonnen werden.



Auf alle Ketone scheint aber dieses Verfahren nicht anwendbar zu sein; wenigstens hat es mir nicht glücken wollen, aus dem Benzophenon die entsprechende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu erhalten.

Sehr leicht wirkt Orthoameisenäther auf die Aldehyde ein, dieselben in die Acetale umwandelnd:



¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 141.

Für die Fettreihe hat diese Beobachtung keine praktische Bedeutung, da hier die Acetale leicht nach dem gewöhnlichen Verfahren (mittels der Alkohole) gewinnbar sind. Von Werth ist sie dagegen für die aromatischen Aldehyde, deren Acetale bisher nur auf umständlichem und ziemlich mühsamem Wege erhalten werden konnten. Erprobt wurde das neue Verfahren zunächst am Benzaldehyd, welcher mit Orthoameisenäther behandelt ziemlich die berechnete Menge von dem Acetal $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ ergab; ebenso leicht konnte aus Furfurol das Diäthylacetal, $(C_4H_3O) \cdot CH(OC_2H_5)_2$ (Oel vom Siedepunkt 187—190°) erhalten werden.

Ausführlicheres über die hier angedeuteten Reactionen, bei deren Ausarbeitung ich von Hrn. Dr. Thomas in trefflichster Weise unterstützt wurde, soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

180. R. F. Weinland und O. Rumpf: Ueber Sulfoxyarsenate.
[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 26. März.)

Mit der Untersuchung der Sulfoxyarsenate beschäftigt, möchten wir die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse kurz mittheilen.

Mit Ausnahme der von Bouquet und Cloëz¹⁾ angegebenen Darstellungsweise des primären Kaliummonosulfoxyarsenates durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dikaliumarsenat, sowie der von Mc. Cay²⁾ beobachteten Bildungsweise der Monosulfoxyarsensäure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schwach salzsaure Arsensäurelösungen, ferner der von Preis³⁾ entdeckten Bildungsweise des tertiären Natriumdisulfoxyarsenates durch Erhitzen von Natriumsulfarsenat mit Natronlauge, sind die anderen Darstellungsmethoden auf mehr oder weniger undurchsichtige Reactionen gegründet, so diejenige des primären Kaliummonosulfoxyarsenates beim Kochen von Arsentrisulfid mit Kaliumcarbonatlösung oder bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in Kaliumarsenatlösung nach Nilson⁴⁾, ferner diejenige des Natriumtrisulfoxydiarsenates, $As_2O_5S_3Na_6$, durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Arsenbisulfid, wobei sich gleichzeitig Arsen abscheidet, nach Geuther⁵⁾, und schliesslich die Bildungsweise von tertiärem und secundärem Natriummonosulfoxyarsenat, tertiärem Natriumdisulfoxy-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 13, 44. 1845.

²⁾ Americ. Chem. Journ. 10, 459; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, 632.

³⁾ Ann. d. Chem. 257, 185.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 14, 21 u. 155.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 240, 223.