

einer gewissen Konzentration von H-Ionen in wäßriger Lösung entfärbt — das Nitrophenol mit unmeßbarer, aber das *aci*-Dinitroäthan ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$) mit meßbarer Geschwindigkeit. Ferner: Nach den Arbeiten von Osswald und mir¹⁾ steigt die Isomerisationsgeschwindigkeit der chinoiden Anilinfarbstoffbasen in farblose Carbinol-Pseudobasen schon bei geringer konstitutiver Änderung sehr rasch von relativ kleinen bis zu sehr großen, sogar unmeßbar großen Werten. Letztere werden sogar am häufigsten beobachtet; Indicatoren wie Phenolphthalein bilden also gar keine Ausnahme, sondern eher die Regel. So verwendet man eben nur deshalb Stoffe mit unmeßbarer Isomerisationsgeschwindigkeit als Indicatoren, weil sich Stoffe mit meßbarer Umlagerungsgeschwindigkeit praktisch nicht hierfür eignen. Die Indicatoren nehmen also durchaus nicht, wie vielfach angenommen zu werden scheint, eine Ausnahmestellung gegenüber den übrigen Stoffen ein, die gleichzeitig mit chemischen Veränderungen auch die Körperfarbe verändern.

417. H. Reitter und Edgar Hess:
Über die Darstellung einiger aliphatischer Orthoketonäther
und Orthosäureester.

[Aus dem Chem. Institut der Handels-Hochschule in Cöln.]

(Eingegangen am 12. Juni 1907.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit veranlaßt worden durch den Wunsch des einen von uns (E. Hess), Homologe des Claisenschen Orthoäthyläthers des Acetons, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, darzustellen, um sie auf ihre physiologischen, vielleicht hypnotischen Wirkungen prüfen zu lassen.

Das eben genannte Derivat des Acetons gewann Claisen auf drei Arten: 1. durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus β -Diäthoxybuttersäure, deren Ester durch Kondensation von Acetessigester mit Orthoameisenester dargestellt wurde, 2. bequemer und einfacher direkt aus Aceton durch Behandlung mit Orthoameisenester²⁾ und, einige Zeit später die Methode abermals vereinfachend, 3. aus Aceton mit »nas-

¹⁾ Diese Berichte **33**, 278 und 752 [1900].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1007 [1896].

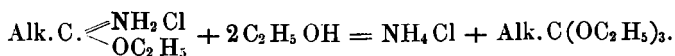
cierendem« Orthoameisenester, d. h. mit Formimidoätherchlorhydrat + Alkohol¹⁾.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
2. $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = \text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
3. $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.$

Bei mehreren Versuchen, die Reaktion 2., welche uns zunächst die zweckdienlichste schien, praktisch kennen zu lernen, sind die für die Kondensation geeigneten Bedingungen leider nicht getroffen worden. Wohl wurde in unseren Destillaten wiederholt der charakteristische pfefferminzartige Geruch des Orthoacetonäthers beobachtet, die Ausbeuten ließen jedoch so viel zu wünschen übrig, daß wir die Versuche abbrachen. Die Reaktion 3. war aber für uns nicht ausführbar, weil uns ein für das Experimentieren mit wasserfreier Blausäure geeigneter Arbeitsraum nicht zur Verfügung stand. H. Reitter schlug daher vor, zu versuchen, anstatt des Formimidoätherchlorhydrates das entsprechende Derivat des Acetonitrils, das Chlorhydrat des Acetimidoäthers, mit Alkohol und Ketonen in Reaktion zu bringen, die gewünschten Synthesen also anstatt mit nascierendem Orthoameisenester mit nascierendem Orthoessigester zu bewerkstelligen. Abgesehen von der Gefährlosigkeit seiner Handhabung wurde dabei an die Verwendbarkeit des als Nebenprodukt der Steinkohlenteerdestillation leicht zugänglichen Acetonitrils auch für andere Synthesen, welche bisher mit Blausäure ausgeführt werden, gedacht.

Zur Darstellung aliphatischer Orthoketonäther mittels Imidoätherchlorhydraten kann man, wie unsere Versuche zeigen, die wasserfreie Blausäure nicht nur durch Acetonitril, sondern — für den Orthoacetonäthyläther Claisens wenigstens ist dies bis jetzt festgestellt — auch durch das, soweit wir übersehen, billigste Nitril, Benzylcyanid, ersetzen²⁾.

Ferner ergab sich, daß entgegen den Angaben Pinners³⁾ außer der Blausäure auch die Nitrile der Essigsäure und Propionsäure über die entsprechenden Imidoätherchlorhydrate in Orthosäureester übergeführt werden können. Ohne Zusatz eines Ketons vollzieht sich also die Reaktion:



¹⁾ Diese Berichte **31**, 1010 [1898].

²⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet worden.

³⁾ Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892, S. 8, vergl. auch S. 23.

Experimenteller Teil.

Nitrile und Imidoätherchlorhydrate.

Die verwendeten Nitrile wurden nach den Vorschriften Pinner's auf die Imidoätherchlorhydrate verarbeitet, d. h. es wurde in das Gemisch von 1 Mol. Nitril und 1 Mol. absolutem Alkohol 1 Mol. Chlorwasserstoff unter Eiswasserkühlung und ständigem Umschütteln eingeleitet und nachher im Eisschrank bis zum völligen Erstarren stehen gelassen. Mit den von Kahlbaum bezogenen Nitrilen haben wir stets gute Erfolge gehabt, wenn auf Trockenheit der Reagenzien und möglichst quantitatives Arbeiten geachtet wurde. Zur Abhaltung der Feuchtigkeit vom Reaktionsgemisch genügte für die Verarbeitung der beiden aliphatischen Nitrile ein Schutz durch Chlorcalcium; bei der Verarbeitung des Benzylcyanides haben wir wegen der auch von Pinner schon beobachteten starken Empfindlichkeit des entsprechenden Imidoätherchlorhydrates Phosphorpentoxyd als Trockenmittel benutzt. Wir konnten so die Chlorhydrate des Acetimidoäthyläthers und namentlich des Propion- und Phenylacet-imidoäthers glatt und erheblich rascher krystallisiert erhalten als Pinner¹⁾.

Vor der weiteren Verwendung wurden die rasch zerkleinerten Präparate in ein Vakuum über Ätznatron und Schwefelsäure (oder Phosphorpentoxyd) gestellt, bis ein etwa vorhandener Überschuß an Chlorwasserstoff durch den Geruch nicht mehr wahrnehmbar war.

Das reine Acetimidoätherchlorhydrat, welches wir wiederholt in größeren Mengen dargestellt haben, konnte im Exsiccator oder in gut verschlossener Flasche monatelang unzersetzt verwahrt werden²⁾. Die beiden anderen Imidoätherchlorhydrate haben wir bald nach der Darstellung verarbeitet, können daher über ihre Haltbarkeit nichts aussagen.

In einzelnen Operationen erhielten wir an Chlorhydraten des

Acetimidoäthyläthers:

aus 20 g Acetonitril + 23 g Alk. + 17 g HCl: 56 g (statt 60 g)
 » 100 » » + 112 » » + 87 g » : 248 » (» 299 »)

Propionimidoäthyläthers:

aus 20 g Äthylcyanid + 16.7 g Alk. + 13 g HCl: 48 g (statt 49.7 g)
 » 30 » » + 25 » » + 19.5 » » : 60 » (» 74.5 »)

Phenylacetimidoäthyläthers:

aus 20 g Benzylcyanid + 8 g Alk. + 6 g HCl: 34 g (statt 34 g)
 » 50 » » + 19.6 » » + 15.3 » » : 80 » (» 84.9 »)
 » 60 » » + 23.5 » » + 18 » » : 92 » (» 101.5 »)

¹⁾ ibid. S. 27, 28, 65.

²⁾ Das Präparat ist neuerdings käuflich.

Orthoketonäthyläther.

Bei der Darstellung dieser Substanzen sind wir den Vorschriften Claisens¹⁾ gefolgt.

Diäthyläther des Orthoacetons, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Die Synthese wurde ausgeführt mit 18.5 g Aceton (1 Mol.), 75 g Alkohol (ca. 5 Mol.) und 80 g (ca. $1\frac{1}{4}$ Mol.) Phenylacetimidoäthylätherchlorhydrat. Wir erhielten 18 g (ber. 42 g) analysenreiner Substanz vom Sdp. 114° (Claisen: 114°). Unsere Ausbeute (43 % der Theorie) erreichte die Ausbeute Claisens (67 %) wohl nicht, dürfte sich jedoch bei Wiederholung des Versuchs besser gestalten. Wahrscheinlich wird man auch durch Verwendung der Schüttelmaschine hier wie bei den folgenden Präparaten das längere Stehenlassen der Reaktionsgemische teilweise sparen können.

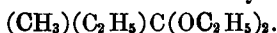
Die Analyse dieser Substanz hat Hr. Dr. A. Weindel ausgeführt.

0.1979 g Sbst.: 0.4633 g CO_2 , 0.2128 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 63.63, H 12.12.

Gef. » 63.85, » 11.95.

Diäthyläther des Ortho-Methyläthylketons,



In denselben molekularen Verhältnissen wurden in Reaktion gebracht 37 g Methyläthylketon, 118.5 g absoluter Alkohol und 80 g Acetimidoätherchlorhydrat. Bei öfterem Durchschütteln schien die Umsetzung nach 8—10 Tagen beendet zu sein.

Sdp. 120° , Sdp.₁₀₀. 68° (Bad 80°). Ausbeute 31 g = 41 % der Theorie.

0.2436 g Sbst.: 0.5838 g CO_2 , 0.2636 g H_2O . — 0.2231 g Sbst.: 0.5389 g CO_2 , 0.2458 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 65.75, H 12.33.

Gef. » 65.36, 65.88, » 12.02, 12.25.

Diäthyläther des Orthodiäthylketons, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Aus 50 g Diäthylketon, 135 g Alkohol und 91 g Acetimidoätherchlorhydrat wurden erhalten 30 g (32 % der Theorie) analysenreiner Orthoäther vom Sdp. 154° . Sdp.₁₃. 49° (Bad 60°).

0.4004 g Sbst.: 0.9940 g CO_2 , 0.4518 g H_2O . — 0.1522 g Sbst.: 0.3787 g CO_2 , 0.1697 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 67.50, H 12.50.

Gef. » 67.70, 67.86, » 12.54, 12.39.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1010 [1898].

Diäthyläther des Orthodipropylketons, $(C_3H_7)_2C(OC_2H_5)_2$.

25 g Keton, 50 g Alkohol und 33 g Acetimidätherchlorhydrat ergaben 24 g (55 % der Theorie) Orthoäther. Sdp_{13} . 69—70° (Bad 77°).

0.3241 g Sbst.: 0.8338 g CO_2 , 0.3694 g H_2O .

$C_{11}H_{24}O_2$. Ber. C 70.21, H 12.76.

Gef. » 70.17, » 12.66.

Die von uns dargestellten bisher nicht bekannten Orthoketonäthyläther sind wie das Claisensche Acetonderivat farblose Flüssigkeiten von angenehmem, an Pfefferminz erinnerndem Geruch. Physiologische Wirkungen sind an ihnen nach den Untersuchungen des Hrn. Geh. Rat J. v. Mering (Halle) nicht zu beobachten gewesen.

Orthosäureester.

Orthoessigsäureäthylester, $CH_3.C(OC_2H_5)_3$.

Nachdem wir zu den eben beschriebenen Synthesen »nascierenden« Orthoessigester benutzt hatten, lag der Versuch nahe, den bisher nur aus dem schwer zugänglichen Methylchloroform mit Äthylat und vielleicht auch noch nicht rein dargestellten Orthoessigester ¹⁾ aus dem Acetimidäthylätherchlorhydrat mit Alkohol zu gewinnen.

Läßt man ein Gemisch von Acetimidätherchlorhydrat und überschüssigem absolutem Alkohol (ca. 5 Mol.) bei Zimmertemperatur stehen, so kann man schon am folgenden Tage die Abscheidung glänzender Krystalle von Salmiak beobachten. Nach 8—14 Tagen, wenn eine Vermehrung dieser Krystalle anscheinend nicht mehr stattfand, haben wir das Reaktionsgemisch in gleicher Weise weiter verarbeitet, wie oben für die Darstellung der Orthoketonäther angegeben ist (Claisen l. c.).

Bei einem Versuch, die Behandlung mit Eiswasser zu sparen und das ätherisch-alkoholische Filtrat vom Salmiak direkt zu fraktionieren, war der übergehende Orthoessigester durch Acetamid verunreinigt, welches offenbar während der Destillation gebildet wird durch Spaltung unzersetzt gebliebenen gelösten Imidoätherchlorhydrats.

Der reine Orthoessigester ist eine wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp_{748} . 145—146°. Sdp_{13} . 41—42°.

Ausbeute: 26—42 g aus 50 g Imidoätherchlorhydrat (33—50 % d. Theorie).

0.1486 g Sbst.: 0.3240 g CO_2 , 0.1478 g H_2O . — 0.2996 g Sbst.: 0.6524 g CO_2 , 0.3009 g H_2O .

$C_8H_{18}O_3$. Ber. C 59.26, H 11.11.

Gef. » 59.46, 59.39, » 11.05, 11.16.

¹⁾ Die Originalliteratur (Geuther) sowie das Referat Z. 1871, 118 stehen uns leider nicht zur Verfügung. S. Jahresber. für Chem. 1870, 442.

Orthopropionsäureäthylester, $C_2H_5.C(OC_2H_5)_3$ ¹⁾, wurde ebenso aus Propionimidoätherchlorhydrat (s. o.) und Alkohol dargestellt.

Dem Orthoessigester ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp₇₆₆. 161°. Sdp₁₂. 54.2° (Bad 60°).

Ausbeute: 30 g aus 60 g Imidoätherchlorhydrat.

0.1924 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.1972 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.1575 g H₂O.

C₉H₂₀O₃. Ber. C 61.36, H 11.36.

Gef. » 61.48, 61.04, » 11.39, 11.51.

Die Untersuchungen über Orthoketonäther und Orthosäureester ²⁾ werden nach mehreren Richtungen hin fortgesetzt. Zunächst will E. Hess die Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen studieren.

418. K. Arndt und K. Willner: Anodische Störungen bei der Schmelzflußelektrolyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juni: eingegangen am 26. Juni 1907.)

Der elektrische Strom bietet der Theorie noch ein sehr bequemes Mittel, um Salze zu zerlegen, in Wirklichkeit aber ist seine Anwendung sehr oft mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden, weil Nebenreaktionen auftreten. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind derartige Störungen besonders häufig, weil die meist sehr hohe Temperatur die unerwünschten Nebenvorgänge außerordentlich begünstigt.

Leitet man z. B. in geschmolzenes Chlorzink den elektrischen Strom, so scheidet sich nicht ohne weiteres kompaktes Zink an der Kathode ab, sondern das Metall verteilt sich als feiner, bläulicher Nebel in der Schmelze, gelangt in die Nähe der Anode und vereinigt sich mit dem dort entwickelten Chlorgas wieder zu Zinkchlorid. Erst wenn durch langandauernde Elektrolyse die letzte Spur von Wasser aus der Schmelze vertrieben ist, erscheinen große Tropfen von flüssigem Zink an der Kathode.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium sind in verschiedener Hinsicht die Schwierigkeiten noch größer wie beim Zink, weil das Calciummetall chemisch aktiver und die Temperatur der Schmelze wesentlich höher ist. Indessen gelang es bekanntlich

¹⁾ von Tschitschibabin (diese Berichte **38**, 565 [1905]) beobachtet, aber nicht rein erhalten.

²⁾ D. R. P. ang.