



Beim halbstündigen Kochen der Äthoxy-2-aldehydphenoxyessigsäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhielten wir aus 25 g der angewandten Säure 14 g reines 5-Äthoxycumaron. Es bildet ein farbloses, ähnlich wie das 5-Methoxycumaron riechendes Öl, welches unter einem Druck von 700 mm bei 238° siedet und im Kältegemisch zu weißen Blättchen vom Schmp. 10° erstarrt. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur von Eisenchlorid intensiv violett.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 73.71, » 6.26.

Bern, Universitätslaboratorium.

141. Andreas Luniak: Über Crotonsäureanhydrid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. März 1909.)

Das bisher unbekannte Anhydrid der Crotonsäure läßt sich ähnlich dem Acrylsäureanhydrid¹⁾ durch Einwirkung von Crotonylchlorid auf das Natriumsalz der Crotonsäure darstellen. Das als Ausgangsmaterial benutzte Crotonylchlorid war nach der Methode von Louis Henry²⁾ durch Behandlung von Crotonsäure mit Phosphortrichlorid gewonnen. Das Rohprodukt wurde bei 18 mm destilliert; unter diesem Druck siedet es bei 34–36°.

$\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCl}$. Ber. Cl 30.95. Gef. Cl 34.21, 34.14.

Den Siedepunkt unter 759 mm Druck beobachtete ich ebenso wie Henry bei 124–125°; dagegen fand ich die Dichte erheblich niedriger: $d_{20}^{20} = 1.0905$, während Henry $d_{16}^{16} = 1.295$ angibt. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 84% der Theorie.

Für die Darstellung des Anhydrids werden 45 g (1 Mol.) fein gepulvertes und bei 110° getrocknetes Natriumsalz der Crotonsäure mit 42 g (1 Mol.) Crotonylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben gemischt, wobei Erwärmung eintritt. Das Gemisch wird 3 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ccm wasserfreien Äther zu und erwärmt weitere 8 Stunden unter

¹⁾ Moureau, Ann. chim. phys. [7] 2, 167.

²⁾ Bull. Acad. roy. Belgique [3] 36, 42.

öfterem Schütteln. Dann saugt man die ätherische Lösung vom Niederschlag ab, wäscht den Niederschlag mit wasserfreiem Äther und destilliert bei gewöhnlichem Druck bis 200° den Äther, das unveränderte Crotonylchlorid und die in kleinen Mengen vorhandene Crotonsäure ab. Die weitere Destillation wurde bei 14 mm ausgeführt; die bei 116–118° übergegangene farblose Flüssigkeit gab bei der Analyse folgende Resultate:

0.1611 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.0954 g H₂O.

(CH₃.CH:CH.CO)₂O. Ber. C 62.32, H 6.54.

Gef. » 62.10, » 6.64.

Die Ausbeute betrug 51 g oder 81% der Theorie.

Crotonsäureanhydrid ist eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt bei 12 mm Druck 113.5–114.5°; Siedepunkt bei 766 mm 246–248°.

Molekularrefraktion: $n_D^{20} = 1.47446$; $d_4^{20} = 1.0397$; M_D ber. 40.18, gef. 41.69; Exaltation 1.51.

142. L. Spiegel: Die Hydrierung des Fluorens.

(Eingegangen am 10. März 1909; vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Vor etwa Jahresfrist hatte ich Veranlassung, das Verlangen der HHrn. J. Schmidt und Mezger¹⁾, daß das von Liebermann und mir²⁾ dargestellte Fluoren-perhydrür³⁾, C₁₃H₂₂, aus der Literatur gestrichen werde, als gänzlich unberechtigt zurückzuweisen⁴⁾. Ich zeigte, 1. daß der theoretische Grund der genannten Forscher, der angebliche hohe Siedepunkt unseres Präparats, nur in der Phantasie jener existierte; 2. daß Schmidt und Mezger sich nicht genau an unsere Vorschrift gehalten, vielmehr die Digestion des Hydrids mit Natrium, die wir für die völlige Befreiung derartiger Verbindungen von Jod als notwendig angaben, unterlassen hatten; 3. daß die von mir von neuem dargestellte Verbindung etwas niedrigeren Siedepunkt, als Schmidt und Mezger für ihr Produkt angeben, und die für C₁₃H₂₂, nicht für C₁₃H₂₀, stimmende Zusammensetzung besaß.

¹⁾ J. Schmidt und R. Mezger, diese Berichte **40**, 4566 [1907].

²⁾ C. Liebermann und L. Spiegel, diese Berichte **22**, 779 [1889].

³⁾ L. Spiegel, diese Berichte **41**, 884 [1908].

⁴⁾ Einer Anregung von Hrn. Prof. Stock folgend, werde ich weiterhin statt des Wortes »Hydrür« das mit unserer jetzigen Nomenklatur übereinstimmende »Hydrid« gebrauchen.