

Das Natronsalz krystallisirt in feinen, hygroskopischen Nadeln. Beim Schmelzen desselben mit Aetznatron (bei 250, 180 oder 130°), nachherigem Auslaugen der Schmelze und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure konnte der Lösung mit Aether nur Phtalsäure entzogen werden.

Das Studium dieser Sulfonsäure setze ich ebenfalls fort.

Genf, Universitätslaboratorium.

677. Adolf Baeyer: Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

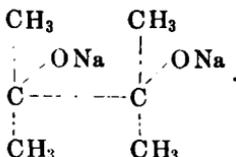
(Eingegangen am 30. December.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, die Hindernisse zu beseitigen, welche immer noch dem Verständniss der bei der Acetessigäthersynthese stattfindenden Vorgänge entgegenstehen.

Wenn man diesen Gegenstand einer Discussion unterwerfen will, muss zunächst die Frage entschieden werden, ob das Natrium in dem Natracetessigäther nach Frankland, Duppa und Wislicenus an den Kohlenstoff, oder nach Geuther an den Sauerstoff gebunden ist. Die erstere Ansicht wird gegenwärtig von den meisten Chemikern als vollständig bewiesen betrachtet, weil bei der Einwirkung der verschiedensten Substanzen auf den Natracetessigäther die substituierende Gruppe stets an den Kohlenstoff tritt. Da nun aber nach der Theorie der Pseudoformen ein Natracetessigäther von der Constitution $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa}) \equiv \text{CH} \text{---} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ liefern könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zu Gunsten der einen und der anderen Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegeneinander abzuwägen.

Nach Geuther ist die eigentliche Ursache aller hierher gehörigen Reactionen in der Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff zu suchen, welche die Umwandlung des Carbonyls in die Gruppe $\equiv\text{C} \text{---} \text{ONa}$

bewirken soll, wofür man als Beispiel die Bildung des Pinakons bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton anführen kann:

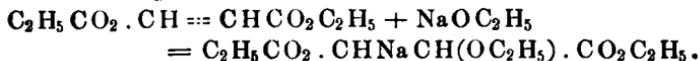


Hiermit im Widerspruch steht aber die Beobachtung, dass Natrium reinen Bernsteinsäureäther selbst bei der Siedetemperatur desselben nicht angreift, während alkoholfreies Natriumalkoholat ihn bei der Temperatur des Wasserbades sofort, und bei längerem Stehen sogar bei Zimmertemperatur in Succinylobernsteinsäureäther umwandelt.¹⁾

Grössere Schwierigkeiten noch bereitet der Geuther'schen Theorie die Erklärung der Constitution des Natriummalonsäureäthers, weil man, um das Natrium mit dem Sauerstoff in Verbindung bringen zu können, die sonst so beständige Carbäthoxygruppe ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) einer ganz ungewöhnlichen Umformung unterwerfen muss, und zwar in folgender Weise: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Udenkbar wäre dies zwar nicht, besonders wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Additionsproduct $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCO} \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bildet, welches durch Alkoholverlust in die obige Form übergehen könnte. Um die Richtigkeit dieser Annahme experimentell zu prüfen, habe ich Bernsteinsäureäther mit alkoholfreiem Natriumalkoholat zusammengebracht, bin aber nicht im Stande gewesen, die Bildung eines Additionsproductes nachzuweisen. Es tritt dabei keine Temperaturerhöhung oder Färbung ein; bei Gegenwart von reinem Aethyläther scheidet sich zwar ein gelatinöser Niederschlag ab, der sich aber ohne Zurückbildung von Bernsteinsäureäther in verdünnter Schwefelsäure löst. Beim Erwärmen findet, wie schon angegeben, unter Gelbfärbung die Bildung von Succinylobernsteinsäureäther statt. Auf dieses negative Resultat möchte ich keinen besonderen Werth legen, einen sehr grossen dagegen auf die von einem Schüler Wislicenus', Namens Purdie²⁾, bewerkstelligte Ueberführung des Fumarsäureäthers in Aethyläpfelsäureäther vermittelt alkoholhaltigen Natriumalkoholats.

Purdie erklärt den Vorgang so, dass sich zuerst ein Molekül Natriumalkoholat an den Fumarsäureäther unter Bildung von Natriumäthyläpfelsäureäther anlagert, welcher sodann durch Alkohol in Aethyläpfelsäureäther übergeführt wird:



¹⁾ Volhard, Verhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F., Bd. 16.

²⁾ Purdie, Journ. Chem. Soc. 1881, 344; 1885, November.

Da alkoholfreies Natriumalkoholat, wie Purdie gefunden, und wie ich mich durch einen eigenen Versuch überzeugt habe, sehr heftig auf den Fumarsäureäther, aber, wie schon angegeben, nicht auf den Bernsteinsäureäther einwirkt, so scheint mir diese Erklärung einwurfsfrei und damit der Beweis geliefert zu sein, dass es Natriumverbindungen von Aethern gesättigter Säuren giebt, welche das Metall am Kohlenstoff sitzend enthalten. Wenn eine solche Körperklasse überhaupt existirt, wird der Natriummalonsäureäther gewiss dazu gehören.

Bei der Frage nach der Constitution des Natracetessigäthers begegnet man der Schwierigkeit, dass die Gruppe COCH_2 in ringförmigen Gebilden sehr leicht in C(OH) = CH übergeht, und dass das Natrium daher möglicher Weise diese Umbildung auch in einer offenen Kette bewirken könnte. Da aber in allen Fällen, wo Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid auf die Gruppe C(ONa) = CH einwirkt, das Acetyl stets an den Sauerstoff und nicht, wie beim Natracetessigäther, an den Kohlenstoff geht, ist anzunehmen, dass letzterer das Natrium ebenfalls an Kohlenstoff gebunden enthält.

Wenn diese Betrachtungen richtig sind, muss man die Regel, dass ein Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe durch Natrium ersetzbar ist, wenn dieselbe zweimal mit Carbäthoxyl (Malonsäureäther) oder einmal mit Carbäthoxyl und einmal mit Carbonyl (Acetessigäther) verbunden ist, dahin erweitern, dass die CH_2 -Gruppe auch eine Natriumverbindung geben kann, wenn sie nur einmal mit Carbäthoxyl verbunden ist, wobei jedoch der Unterschied stattfindet, dass die letztere Verbindung sehr unbeständig ist, schon durch Alkohol zersetzt wird und möglicherweise überhaupt nicht isolirt werden kann.

Wendet man diesen erweiterten Satz auf die Einwirkung des Natriums auf Essigäther an, so ergibt sich, dass das erste Product der Reaction, entsprechend der Hypothese von Frankland, Natriumessigäther, $\text{C NaH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, sein muss. Soll aus diesem Natracetessigäther gebildet werden, so muss ein zweites Molekül Essigäther unter Alkoholabspaltung darauf einwirken.

Um den Beweis zu führen, dass Säureäther in dieser Weise auf Natriumverbindungen einwirken, liegt es zunächst nahe, zu prüfen, wie sich der hypothetische Natriumäthyläpfelsäureäther gegen alkoholfreies Natriumalkoholat verhält.

Purdie hat diese Reaction schon studirt, ohne zu einem bestimmten Resultat zu gelangen, auch mir ging es nicht besser, indem das Product nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Ich untersuchte daher die Einwirkung eines Säureäthers auf eine beständige Natriumverbindung und wählte zu diesem Zwecke den Malonsäureäther.

Synthese des Phloroglucintricarbonsäureäthers.

Da der Natriummalonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam auf Malonsäureäther einwirkt, wurde das Gemisch beider Substanzen erwärmt. Trägt man ein Atom Natrium in zwei Moleküle Malonsäureäther ein, so löst sich dasselbe auf, wenn man die Reaction durch Erwärmen auf 110° unterstützt. Bei dieser Temperatur ist ein Entweichen von Alkoholdämpfen noch nicht bemerkbar. Steigert man nun die Temperatur des Oelbades, so beginnt bei 120° etwa eine Reaction, welche am besten bei 145° verläuft und sich durch Destillation von Alkohol und Gelbfärbung der Flüssigkeit documentirt.

Bei Anwendung von 50 g Malonsäureäther hörte die Entwicklung von Alkohol nach 4stündigem Erhitzen auf 145° auf, während die Flüssigkeit sich in eine harte, gelbe Masse verwandelt hatte. Die feste, aus einer Natriumverbindung bestehende Substanz wurde zur Entfernung von unverändertem Malonsäureäther mit Aether gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche ein Oel abschied, das mit Aether aufgenommen wurde. Die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Krystallkruste wurde endlich in heissem Alkohol gelöst, die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen.

So erhält man die neue Substanz in Form kurzer, glänzender Nadeln von schwach gelblicher Farbe, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, dagegen leicht in Aether und Chloroform mit schwacher grünlicher Fluorescenz lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 104° und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{18}O_9$. (Gefunden 52.4, berechnet 52.6 pCt. Kohlenstoff; gefunden 5.1, berechnet 5.2 pCt. Wasserstoff.)

Der Körper verhält sich ganz ähnlich wie Succinylobernsteinsäureäther, ist jedoch viel beständiger. Er löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden und zwar in Oeltropfen, die schnell körnig-krystallinisch erstarren. Beim Kochen mit Alkalien liefert er eine Säure, seine Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth.

Bei dieser auffallenden Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureäther lag es nahe, anzunehmen, dass der neue Körper auch eine analoge Constitution besitzt und entweder aus zwei oder aus drei Molekülen Malonsäureäther durch ringförmigen Schluss entstanden ist. Letztere Ansicht hat sich als die richtige erwiesen, indem die Substanz in der Kalischmelze mit grosser Leichtigkeit ganz reines Phloroglucin liefert, so dass sie selbst also als Aether der Phloroglucintricarbonsäure anzusehen ist:



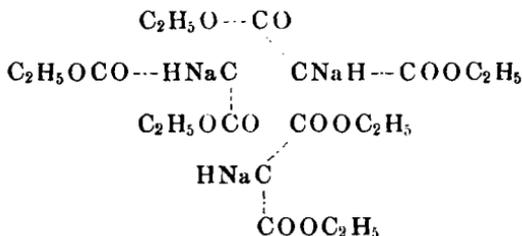
Phloroglucin.

Schmilzt man den Aether mit 5 Theilen Kali und wenig Wasser, so entweicht zunächst Alkohol, dann tritt ein Schäumen ein, welches schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und in wenigen Minuten aufhört. Die so erhaltene Schmelze löst sich in Wasser mit gelber Farbe und liefert nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure beim Extrahiren mit Aether die berechnete Menge von Phloroglucin. Aus Wasser umkrystallisirt, wurde es in grossen, farblosen Tafeln erhalten, die an der Luft braun wurden und nach dem Trocknen bei 105° bis zum constanten Gewicht die Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ zeigten. (Gefunden 57.1, berechnet 57.1 pCt. Kohlenstoff; gefunden 5.0, berechnet 4.76 pCt. Wasserstoff.) Dieses Phloroglucin zeigt die bekannten Reactionen: es schmeckt süss, färbt einen mit Alkohol und Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn sofort kirschroth und giebt mit Anilinnitrat und salpetriger Säure die Reaction von Weselsky¹⁾.

Dagegen schmilzt es erst bei 217°, während Barth und Schreder²⁾ den Schmelzpunkt 206° und Tiemann und Will³⁾ 209° angeben, und färbt sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid nicht. Es beruht diese Abweichung im Verhalten wahrscheinlich darauf, dass das synthetische Phloroglucin reiner als die bisher dargestellten Präparate und namentlich ganz frei von Resorcin ist.

Die eben beschriebene Synthese des Phloroglucins ist ein directer Beweis für die symmetrische Constitution desselben. Ferner ist die Bildung des Phloroglucintricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther der Synthese des Mesitylens aus Aceton vollständig entsprechend, was auch leicht begreiflich ist, da die Malonsäure als ein Aceton angesehen werden kann, in welchem die Vertheilung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome eine umgekehrte ist.

Der Mechanismus dieser Synthese wird durch folgende Formeln verdeutlicht:



Drei Moleküle Natriummalonsäureäther

¹⁾ Diese Berichte VIII, 967, und IX, 216.

²⁾ Diese Berichte XII, 419.

³⁾ Diese Berichte XIV, 954.

stalle, über deren krystallographische Untersuchung Hr. Dr. A. Fock mir gütigst folgendes mittheilt:

»Isobenzalptalimidin krystallisirt asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8608 : 1 : (?)$$

$$\begin{array}{ll} \alpha = 88^{\circ} 28' & A = 82^{\circ} 43' \\ \beta = 111^{\circ} 24' & B = 112^{\circ} 32' \\ \gamma = 74^{\circ} 47' & C = 73^{\circ} 12'. \end{array}$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \bar{P} \infty (100), b = \infty \bar{P} \infty (010), c = 0P (001), m = \infty P', (110).$$

Glänzende, schwach gelblich gefärbte Krystalle, in der Regel von prismatischem Habitus. Andere Endflächen als die Basis (001) wurden an keinem Individuum beobachtet, so dass eine vollständige Bestimmung des Axenverhältnisses nicht möglich war. Krystalle häufig Zwillinge nach dem Hemiprisma (110).

	Beobachtet	Berechnet
a : b = 100 : 010	= 73° 12'	—
a : c = 100 : 001	= 67° 28'	—
b : c = 010 : 001	= 82° 43'	—
b : m = 010 : 110	= 52° 43'	—
c : m = 001 : 110	= 77° 58'	77° 49'

Spaltbarkeit vollkommen nach b (010), minder vollkommen nach a (100). Nähere optische Untersuchung wegen Unvollkommenheit des Materials nicht ausführbar.

Was die Constitution des Isobenzalptalimidins angeht, so war in der vorigen Abhandlung vorläufig die Wahl zwischen den Formeln



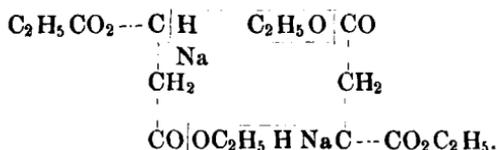
gelassen worden. Nunmehr scheint mir die Formel I entschieden den Vorzug vor Formel II zu verdienen und zwar 1) weil die Bildung einer Substanz von Formel I aus Ammoniak und Isobenzalptalid sich ohne Atomwanderung erklärt, welche bei Annahme der Formel II stattgefunden haben müsste, und weil 2) die nachstehend beschriebenen Umsetzungen unter Annahme der Formel I am leichtesten verständlich erscheinen.

Die unten geschilderten Resultate zeigen den engen Zusammenhang zwischen dem aus Ammoniak und Isobenzalptalid entstandenen Isobenzalptalimidin und dem (Iso)Chinolin und erinnern an das Verhalten der Komen- und Komansäure, Chelidonsäure, Dehydracetsäure und Cumalinsäure, welche durch Ammoniak gleichfalls in Pyridinderivate übergeführt werden.

und es ist somit der Beweis geliefert, dass der Malonsäureäther wirklich in derselben Weise auf seine beständige Natriumverbindung einwirkt, wie es oben für die Erklärung der Acetessigäthersynthese verlangt wurde. Man braucht daher nicht länger zu zweifeln, dass die letztere in folgendem Sinne verläuft:



Dasselbe gilt auch für die Synthese des Succinylobernsteinsäureäthers, welche sich von der des Phloroglucintricarbonensäureäthers nur dadurch unterscheidet, dass in dem einen Falle zwei, in dem anderen drei Moleküle zusammentreten, was offenbar in der Neigung, einen sechsgliedrigen Ring zu bilden, seinen Grund hat.



Nach den Ergebnissen dieser Untersuchung ist es höchst wahrscheinlich, dass die Aether fetter Säuren unabhängig davon, ob sie ein- oder zweibasisch, ob sie β -Ketonsäuren sind oder nicht, bei der Einwirkung von Natrium zunächst eine α -Natriumverbindung liefern, welche mit einem zweiten Molekül des Aethers unter Alkoholaustritt eine der Acetessigätherbildung entsprechende Condensation zeigen kann. Ob die Reaction hierbei stehen bleibt, ob sie zu geschlossenen Ringen oder zu offenen, korallenartig verzweigten Gebilden führt, hängt wahrscheinlich theils von den Bedingungen des Versuches theils von der Natur der Aether ab.

Einige vorläufige Versuche scheinen für die Richtigkeit dieser Anschauung zu sprechen. So verhält sich z. B. eine Lösung von Natrium in Acetessigäther beim Erwärmen, äusserlich wenigstens, ganz ähnlich wie der Natriummalonsäureäther, so giebt der Acetondicarbonensäureäther nach Versuchen von v. Pechmann und Cornelius bei einer ähnlichen Behandlung einen prachtvoll krystallisirenden Körper, der offenbar in einer nahen Beziehung zu dem Phloroglucintricarbonensäureäther steht, so wird nach derselben Methode aus Korksäureäther eine schön krystallisirende Substanz erhalten, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Homolka für die mir auch bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank aus.