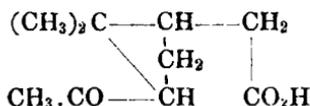
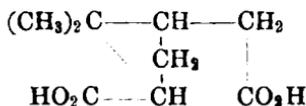


Die von A. v. Baeyer befürwortete Formel der Pinonsäure (der Uebersichtlichkeit halber nach obigem Schema aufgezeichnet)



lässt sich mit den oben angeführten Thatsachen, betreffend das Verhalten der Alkoholsäure, die Lactonbildung und den Uebergang in die Isoketocampfersäure und die Isocamphoronsäure kaum vereinigen. Andererseits trägt die Baeyer'sche Pinonsäureformel verschiedenen Thatsachen, z. B. dem Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure<sup>1)</sup>, deren Constitution



nach der Baeyer'schen Untersuchung festzustehen scheint, mehr Rechnung, als die von Tiemann aufgestellte, bei welcher man eine tiefgreifende Umlagerung annehmen muss, um diesen Uebergang zu erklären.

Die endgültige Aufklärung der Constitution des Pinens und der Pinonsäure scheint daher noch keineswegs abgeschlossen zu sein und wird noch grösserer Arbeit bedürfen.

Aus dem chemischen Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

#### 435. W. Dieckmann: Ueber die Acetessigester-Condensation und ihre Umkehrung.

Mith. aus dem chem. Laborat. der kgl. Acad. der Wissensch. zu München.]

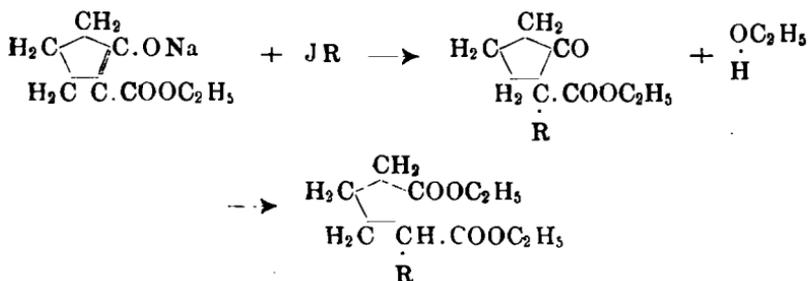
(Eingegangen am 14. August.)

Bei Versuchen über die Alkylierung von cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe nach der Conrad-Limpach'schen Methode habe ich die zunächst auffallende Beobachtung<sup>2)</sup> gemacht, dass neben den normalen Alkylderivaten in wechselnder, bisweilen vorwiegender Menge die aus diesen unter Ringsprengung und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1911.

<sup>2)</sup> Dieckmann. Habilitationsschrift S. 71 (München, 1900)

Aufnahme von Alkohol entstehenden  $\alpha$ -Alkyladipinsäureester auftraten, dass also die Reaction im Sinne der Formeln:



verlief.

Schien dieses Resultat — zusammen mit anderen Beobachtungen — auf eine Spannung im Ring der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe hinzudeuten, so stand dieser Deutung doch entgegen, dass ein analoger Reactionsverlauf auch bei der Alkylierung des Propiopropionsäureesters<sup>1)</sup> — also eines nicht cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters — beobachtet war, und dass auch in anderen Fällen<sup>2)</sup> neben oder statt der normalen Alkylierungsproducte deren Spaltungsproducte erhalten waren.

Die über die Spaltung des Propiopropionsäureesters vorliegenden Untersuchungen Geuther's und Israel's<sup>1)</sup> führten mich zu der Vermuthung, dass es sich auch bei den von mir beobachteten Abweichungen von dem normalen Alkylierungsverlauf um eine Spaltung durch Natriumäthylat handelte, und veranlassten mich, die Einwirkung von Natriumäthylat bei Gegenwart von Alkohol auf  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zu studiren.

Ueber die Spaltung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und analogen Verbindungen liegen bereits eine Reihe von Beobachtungen vor. Schon Geuther<sup>3)</sup> und später J. Wislicenus<sup>4)</sup> in seinen grundlegenden Arbeiten über Acetessigester-Synthesen haben gezeigt, dass Acetessigester und seine Homologen durch Einwirkung von Natriumalkoholat unter Bildung von Essigester, resp. Alkylessigestern gespalten werden. Waren diese Versuche, bei denen zwischen Acetessigester und seinen Homologen ein wesentlicher Unterschied in der Spaltbarkeit nicht hervortrat, unter Anwendung alkoholfreien Natriumalkoholats (in berechneter Menge) bei hohen Temperaturen (bis etwa 200°)

<sup>1)</sup> Israel, Ann. d. Chem. 231, 216.

<sup>2)</sup> Vergl. u. a. Claisen, diese Berichte 21, 1151; James, Ann. d. Chem. 226, 217.

<sup>3)</sup> Geuther, Jenaer Zeitschr. 4, 571.

<sup>4)</sup> J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 186, 193 ff.

ausgeführt worden, so stellte später Israel<sup>1)</sup> fest, dass Propiopropionsäureester schon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Propionsäureester gespalten wird, und dass die gleiche Spaltung bei 130° bereits durch Spuren von Natriumäthylat bei Gegenwart von Alkohol bewirkt wird. Dann zeigte Isbert<sup>2)</sup> (wie Israel ein Schüler Geuther's), dass auch Acetessigester in analoger Weise durch Spuren von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung gespalten werden kann, dass zu dieser Spaltung aber ein viel längeres und höheres Erhitzen (auf 180°) erforderlich ist.

Eine dem thatsächlichen Sachverhalt nahekommende Erklärung für diese Beobachtungen gab bald darauf Geuther<sup>3)</sup>, indem er die verschiedene Spaltbarkeit von Acetessigester und Propiopropionsäureester darauf zurückführte, »dass im Acetessigester der Wasserstoff des Methyls, im Propiopropionsäureester der Wasserstoff des Methylens substituiert ist«. Eine Prüfung und Verallgemeinerung dieser Interpretation durch Ausdehnung der Versuche auf andere  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester ist meines Wissens bisher nicht ausgeführt.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben nun ergeben, dass das Verhalten der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester gegen alkoholisches Natriumalkoholat in engster Beziehung zu ihrer Acidität steht, dass die Spaltung um so schwerer eintritt, je stärker die Acidität des  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters ist<sup>4)</sup>.

Während Acetessigester selbst bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat — auch wenn dieses in berechneter Menge oder im Ueberschuss vorhanden ist — nicht oder doch nur sehr langsam gespalten wird, tritt bei seinen Monoalkylderivaten schon bei Anwendung eines kleinen Bruchtheils der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumalkoholat beträchtliche Spaltung ein, deren Geschwindigkeit mit zunehmender Menge von Natriumäthylat erheblich wächst. Dialkylacetessigester schliesslich werden schon durch kurzes Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit einer Spur Natriumalkoholat vollständig gespalten — auf sie wirkt Natriumalkoholat katalytisch spaltend ein.

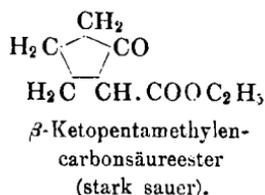
<sup>1)</sup> Israel, Ann. d. Chem. 231, 220.

<sup>2)</sup> Isbert, Ann. d. Chem. 234, 161.

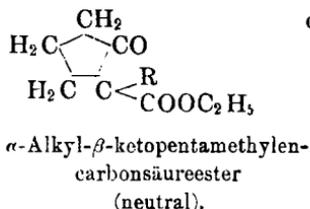
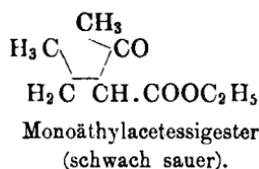
<sup>3)</sup> Geuther, Ann. d. Chem. 239, 387.

<sup>4)</sup> Analoge Beeinflussung des Reactionsverlaufs durch die Acidität ist zuerst von E. Fischer in seiner Arbeit »Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidon und Estern durch Alkalien« (diese Berichte 31, 326) festgestellt und später von H. Goldschmidt und Oslan (diese Berichte 32, 3390; 33, 114<sup>o</sup>) für die Verseifung von Acetessigestern eingehend studirt worden.

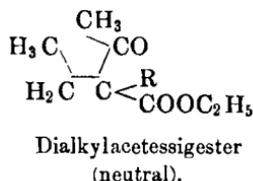
Dass diese Unterschiede in der Spaltbarkeit thatsächlich durch die verschiedene Acidität bedingt sind, erhellt daraus, dass die ihrer Constitution nach den Monoalkylacetessigestern entsprechenden, von diesen aber durch erheblich grössere Acidität unterschiedenen, cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester gegen Natriumäthylat weit beständiger sind, als ihre nicht cyclischen Analoga, und ähnliche Beständigkeit zeigen, wie der Acetessigester. Dass diese Erhöhung der Beständigkeit nicht etwa durch die ringförmige Structur als solche, sondern wirklich durch die grössere Acidität bedingt wird, geht weiterhin daraus hervor, dass die neutralen Monoalkylderivate der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester ganz ebenso wie die ihnen entsprechenden Dialkylacetessigester durch Natriumäthylat katalytisch gespalten werden.



weit beständiger  
gegen  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$   
als:



durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ,  
katalytisch ge-  
spalten  
ebenso wie:



Wie sich die von Geuther und seinen Schülern über die Spaltbarkeit von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern gemachten Erfahrungen der oben aufgestellten Regel ohne Weiteres einfügen, so lassen die Beobachtungen Claisen's<sup>1)</sup> über die Alkylierung von 1.3-Diketonen den Schluss zu, dass auch bei den 1.3-Diketonen analoge Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit durch Natriumalkoholat bestehen, dass aber diese Spaltung relativ leichter als bei den  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern eintritt.

Dass dagegen die Spaltbarkeit bei der dritten Klasse von 1.3-Dicarbonylverbindungen, den  $\alpha\alpha$ -Dicarbonsäureestern, erheblich geringer ist als bei  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, geht daraus hervor, dass Diäthylmalonester selbst bei längerem Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat keine oder doch nur minimale Spaltung er-

<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte 21, 1151; Ann. d. Chem. 281, 396; vergl. auch Barbier und Löser, Bull. soc. chim. Paris [3] 17, 748.

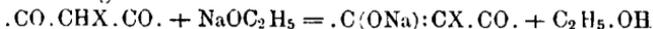
leidet. Ob sich unter anderen Umständen auch zwischen Malonester und seinen Alkylderivaten analoge Unterschiede in der Beständigkeit gegen Natriumäthylat finden, bleibt noch festzustellen<sup>1)</sup>.

Die theoretische Erklärung dieser Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit bietet nun keine Schwierigkeiten. Auf Grund der Versuche Claisen's<sup>2)</sup> über die Addition von Natriumäthylat an die Carbonylgruppe wird man annehmen können, dass der primäre Vorgang bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester in der Bildung eines Additionsproductes besteht<sup>3)</sup>. Während ein solches Natriumäthylat-Additionsproduct beim Acetessigestern und seinen Monoalkylderivaten — allgemein bei  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, in denen das zwischen den Carbonylgruppen stehende Kohlenstoffatom Wasserstoff gebunden hält — unter Abspaltung von Alkohol in die Natriumverbindungen übergehen kann, ist eine analoge Abspaltung von Alkohol bei den Dialkylacetessigestern — allgemein bei allen neutralen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, in denen das zwischen den Carbonyl-

<sup>1)</sup> Als Andeutung eines solchen Unterschieds kann vielleicht die gelegentlich von mir gemachte Beobachtung angesprochen werden, dass Aethylmalonester beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 130–140° sehr reichliche Mengen Buttersäureester liefert, doch mag die analoge, anscheinend in geringerem Maasse eintretende Spaltung des Malonesters durch Bildung der beständigen Natriumsalze des Acetontricarbonsäureesters, resp. Phloroglucin-tricarbonsäureesters herabgesetzt werden (vergl. Willstätter, diese Berichte 32, 1276).

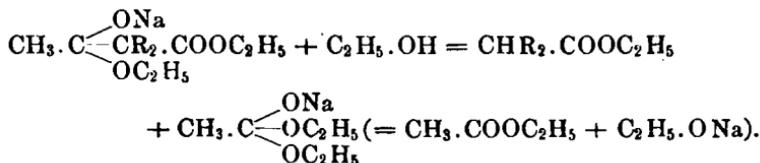
<sup>2)</sup> Claisen und Lowman, die-e Berichte 20, 651.

<sup>3)</sup> Versuche, ein solches Additionsproduct zu isoliren, sind freilich bisher erfolglos geblieben. Will man daher von der Annahme eines solchen absehen und der Erklärung nur die Thatsache zu Grunde legen, dass neutrale  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat durch Alkohol katalytisch gespalten werden, so kann man die beobachteten Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit dahin aussprechen, dass die Spaltung nur in dem Maasse erfolgt, wie freies Natriumäthylat und freier Ketoncarbonsäureester vorhanden sind, mithin um so schwerer eintritt, je fester das Natrium von dem  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester u. s. w. gebunden ist (über die Haftenergie des Natriums, vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 212, 248, Conrad und Brückner, Zeitschr. für phys. Chem. 7, 283), je schwerer und unvollständiger die Reaction



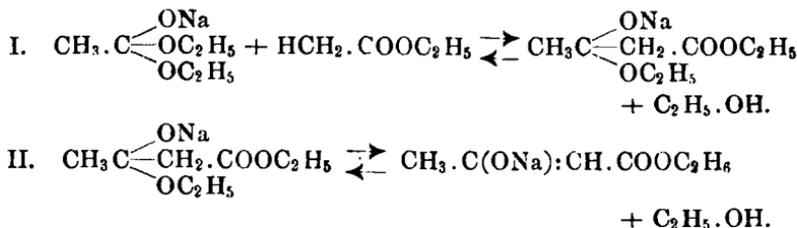
in umgekehrter Richtung unter Rückbildung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester und Natriumalkoholat verläuft. Nach dieser Auffassung liegen hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie bei der Verseifung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern durch wässriges Alkali, bei der nach den interessantesten Untersuchungen von H. Goldschmidt und Oslan (diese Berichte 32, 3390; 33, 1140) nur der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester angegriffen wird.

gruppen stehende Kohlenstoffatom frei von Wasserstoff ist — nicht mehr möglich. Wenn nun gerade die Letzteren durch Natriumäthylat katalytisch gespalten werden, so führt das zu der Annahme, dass die Natriumalkoholat-Additionsproducte unter Aufnahme von Alkohol (nach der von Nef<sup>1)</sup> bevorzugten Interpretation unter vorhergehender Dissociation) sehr leicht zerfallen, worauf dann das Natriumäthylat aus dem zunächst entstehenden Orthoderivat des (Essig)esters regeneriert wird und unter steter Wiederholung der gleichen Reactionsfolge schliesslich theoretisch unbegrenzte Mengen neutraler 1.3-Dicarbonylverbindungen zu spalten vermag, z. B.



Wenn andererseits die Spaltung] der nicht neutralen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (resp. 1.3-Diketone) um so schwerer eintritt, je stärker ausgeprägt der saure Charakter ist, je beständiger also die Natriumverbindung ist, so führt das zu der Vorstellung, dass die Spaltung nur in dem Maasse erfolgt, wie die Natriumverbindung unter Umkehrung der zu ihrer Bildung führenden Reaction — also unter Aufnahme von Alkohol — intermediär in das Natriumäthylat-Additionsproduct übergeht, das dann weiter unter Addition von Alkohol gespalten wird. Diese Rückbildung des Additionsproductes und damit die Spaltung wird eben um so schwerer erfolgen, je stärker sauren Charakter der zu Grunde liegende  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (oder das 1.3-Diketon) hat.

Nach dieser Auffassung verläuft also die Spaltung durch Natriumäthylat, die in ihrem Gesamtverlauf eine Umkehrung der Acetessigestercondensation darstellt<sup>2)</sup>, in zwei Phasen, deren jede ihrerseits die Umkehrung der entsprechenden Phasen bei der Condensation ist:



<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 298, 226.

<sup>2)</sup> Vergl. Nef, loc. cit.

Mit dieser Interpretation stehen nun alle bisher erhaltenen Resultate in völligem Einklang — vor Allem auch die Beobachtung, dass die Spaltung von Dialkylacetessigestern durch Gegenwart von Acetessigester (in berechneter Menge) oder von Monoalkylacetessigester (im Ueberschuss gegenüber dem angewandten NaOR) vermieden, resp. stark herabgesetzt wird<sup>1)</sup>. Daraus, dass die Spaltung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern die Umkehrung ihrer Synthese durch Acetessigestercondensation ist, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Beziehung zwischen Spaltbarkeit und Acidität auch bei der Synthese von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen eine wesentliche Rolle spielen wird — worauf betreffs des Propionsäureesters im Vergleich zum Acetessigester bereits Geuther<sup>2)</sup> hingewiesen hat. Umgekehrt wie die Spaltung, wird die Condensation um so vollständiger verlaufen, je stärker sauren Charakter das Condensationsproduct besitzt.

Nach dieser Auffassung erscheinen bedingt oder doch wesentlich mitbedingt durch die verschiedene Acidität der zu erwartenden Condensationsproducte: die unvollkommene, resp. fehlende Condensirbarkeit der Homologen des Essigesters gegenüber der glatten Condensirbarkeit des Phenylessigesters zu stark saurem Diphenylacetessigester<sup>3)</sup>, ebenso wie der Adipinsäure- und Pimelinsäure-Ester zu stark sauren cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern<sup>4)</sup>; die Condensirbarkeit selbst höherer Fettsäureester mit Oxalester<sup>5)</sup> (zu relativ stark sauren  $\alpha$ -Oxalylfettsäureestern); die von Claisen<sup>6)</sup> bei der Synthese von 1.3-Diketonen gemachten Erfahrungen u. a. m. — In allen diesen Fällen ist ein Zusammenhang zwischen Acidität und Ausbeute an Condensationsproduct unverkennbar.

Auch die wiederholt festgestellte Thatsache, dass eine Condensation mit Estern oder Ketonen der Gruppierung  $\text{HCR}_2\text{CO}$ , trotz des einen noch vorhandenen, austauschbaren Wasserstoffatoms nicht eintritt, findet ihre einfache Erklärung in der ausserordentlich leichten Spaltbarkeit dialkylirter Acetessigesters und ihrer Analogen; jede

<sup>1)</sup> Auch durch die Gegenwart von überschüssigem Halogenalkyl — selbst wenn dieses nur langsam mit Natriumäthylat reagirt — wird die spaltende Wirkung des Natriumäthylats auf neutrale  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester merklich herabgesetzt. Es ist das eine Beobachtung, die für die Praxis der Conrad-Limpach'schen Alkylierungsmethode von Bedeutung ist und die vielleicht dahin gedeutet werden kann, dass das Natriumäthylat nur nach Spaltung in Ionen (— absolut alkoholische Lösungen von Natriumalkoholat leiten nach Jaillard [Jahn, Elektrochemie S. 291] den elektrischen Strom —) zur Anlagerung an die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester, resp. zu ihrer Spaltung befähigt ist, im Masse der Dissociation aber auch mit dem Halogenalkyl in Reaction tritt.

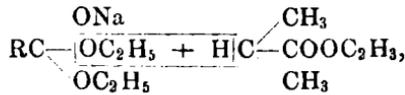
<sup>2)</sup> Geuther, Ann. d. Chem. 239, 387. <sup>3)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 296, 1.

<sup>4)</sup> Dieckmann, diese Berichte 27, 102.

<sup>5)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte 20, 3394; Ann. d. Chem. 246, 338.

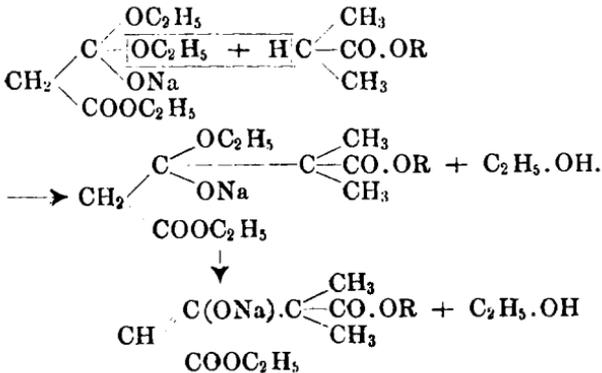
<sup>6)</sup> Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181.

Spur des durch Condensation unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol entstehenden Condensationsproductes, z. B.:

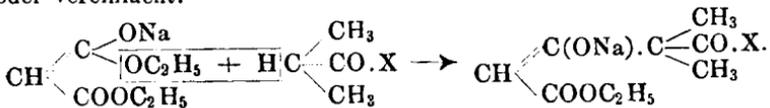


wird eben sofort unter der Einwirkung des abgespaltenen Alkohols wieder in die Componenten zerfallen.

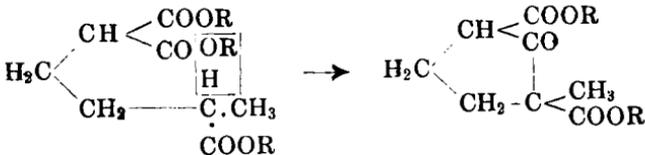
Beruhet nach dieser Auffassung das Ausbleiben der Condensation darauf, dass die Bildung eines Natriumsalzes ausgeschlossen ist, so müsste sich eine Condensation verwirklichen lassen, wenn die Bildung einer Natriumverbindung durch die Natur des an der Condensation beteiligten Esters ermöglicht wird, wie das bei der Condensation mit Malonester der Fall sein würde, z. B.



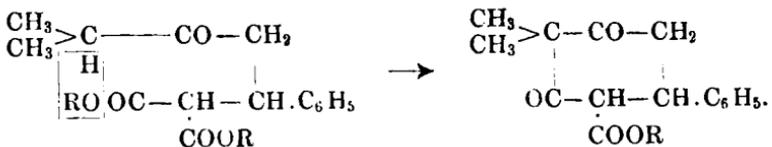
oder vereinfacht:



Mehr noch als in dieser einfachsten Form dürfte Aussicht für Verwirklichung einer solchen Reaction in den Fällen vorhanden sein, wo die Condensation intramolekular erfolgen und zu cyclischen und demnach stark sauren 1.3-Dicarbonylverbindungen führen würde, z. B.

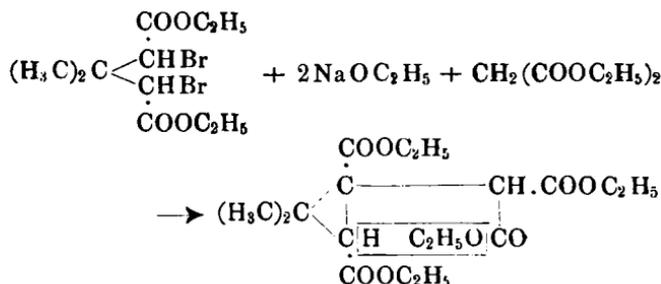


oder



Solche Versuche sollen alsbald in Angriff genommen werden.

Ein Beispiel solcher Condensation scheint überdies in der kürzlich von W. H. Perkin jr., J. F. Thorpe und C. Walker<sup>1)</sup> beschriebenen Bildung eines  $\beta$ -Ketondicarbonsäureesters bei Einwirkung von Natriummalonester in Gegenwart von Natriumäthylat auf  $\alpha_1\alpha_2$ -Dibrom- $\beta\beta$ -dimethylglutarsäureester vorzuliegen. Kommt dem beschriebenen Condensationsproduct wirklich die Formel eines  $\beta\beta$ -Ketondicarbonsäureesters zu (woran ein Zweifel kaum berechtigt erscheint), so kann seine Bildung wohl nur dahin gedeutet werden, dass der in erster Phase entstehende Ester:



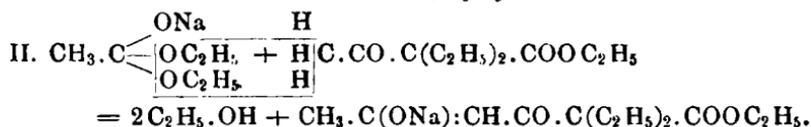
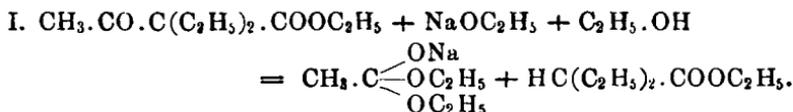
unter der Einwirkung des Natriumäthylats Acetessigester-Condensation erleidet (unter Abspaltung von Alkohol in der angedeuteten Richtung), obgleich an dem in Bindung tretenden Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist — eine Condensation, deren Möglichkeit nach den obigen Darlegungen auf der Bildung eines beständigen Natriumsalzes, oder mit anderen Worten, eines stark sauren  $\beta$ -Ketoncarbon säureesters beruht.

Eine Stütze für die vertretene Ansicht über die Condensation mit Verbindungen der Gruppierung  $\text{HCR}_2\text{CO}$ . — über die Ursache ihres Ausbleibens und den Weg zu ihrer Verwirklichung — glaube ich in dem Reactionsverlauf zwischen Diäthylacetessigester und alkoholfreiem Natriumalkoholat sehen zu können, der mit den Erfahrungen von Conrad und Gast<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester in nächster Analogie steht. Wird Diäthylacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit alkoholfreiem (oder wohl noch Spuren von Alkohol enthaltendem) Natriumalkoholat (1 Mol.-Gew.) in absolut ätherischer Lösung erwärmt, so tritt ebenso wie bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat als Hauptproduct der durch Spaltung des Diäthylacetessigesters entstehende Diäthylessigester auf; neben diesem wird aber in reichlicher Menge  $\gamma$ -Acetyldiäthylacetessigester ( $\alpha\alpha$ -Diäthyltriacetssäureester) gebildet. Es kann dieser Reactions-

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. 16, 149; Chem. Centralblatt 1900, II, 319.

<sup>2)</sup> Conrad und Gast, diese Berichte 31, 1339.

verlauf nur dahin gedeutet werden, dass Natriumäthylat einen Theil des Diäthylacetessigesters in Essigsäureester und Diäthyllessigester spaltet, dann aber eine Condensation des so entstandenen Essigesters mit noch unangegriffenem Diäthylacetessigester bewirkt<sup>1)</sup>, im Sinne der Gleichungen:



Nach meiner Auffassung bedeutet das nichts Anderes, als, dass ein Theil des Diäthylacetessigesters der Spaltung durch Natriumäthylat dadurch entzogen wird, dass er unter den Reaktionsbedingungen in ein stark saures Condensationsproduct, resp. dessen beständiges Natriumsalz übergeht.

Für die praktische Darstellung von neutralen oder leicht spaltbaren Alkylderivaten der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester und 1.3-Diketone nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren ergeben sich aus den betreffs Spaltung durch Natriumäthylat gewonnenen Erfahrungen etwa folgende Consequenzen: Ein Ueberschuss an Natriumäthylat ist sorgfältig zu vermeiden<sup>2)</sup>, besonders auch gegenüber dem Halogenalkyl, von dem zweckmässig etwas mehr als die auf Natrium berechnete Menge anzuwenden ist. In manchen Fällen — besonders wenn auch das Ausgangsmaterial leicht spaltbar ist (z. B. Propio-

<sup>1)</sup> Die gleiche Deutung halte ich auch für die von Conrad und Gast (loc. cit.) durch met. Natrium bewirkte, analoge Reaction beim Dimethylacetessigester für wahrscheinlicher, als die von jenen Autoren gegebene, nach der die Bildung von  $\gamma$ -Acetyldimethylacetessigester als »Zusammentritt zweier Ester ohne Abspaltung von Alkohol« — also nicht im Sinne der Claisen'schen Theorie der Acetessigester-Condensation — aufgefasst wird.

<sup>2)</sup> Die von Israel bei Aethylirung von Propionylpropionsäureester beobachtete völlige Spaltung des normalen Aethylderivates ist wahrscheinlich wesentlich dadurch mitbedingt, dass bei dem Versuch (wohl irrthümlich) ein Ueberschuss an Natrium (1 g statt ber. 0.87 auf 6 g Ester) angewandt wurde. Dieser Ueberschuss an Natriumäthylat (dem überdies nicht ein analoger Ueberschuss an Jodäthyl gegenüberstand, wie die dauernd alkalische Reaction des Gemisches beweist) würde auch bei anderen neutralen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern zur Spaltung genügen. Ueberdies lässt der von Pingel geführte Nachweis, dass der Propiopropionsäuremethylester nach der Conrad-Limpach'schen Methode in normaler Weise alkylierbar ist, das Gleiche auch für den Aethyl-ester vorhersehen.

propionsäureester), und wenn Ausgangsproduct und Alkylierungsproduct durch grosse Siedepunktsdifferenzen leicht trennbar sind — wird es zur Erzielung möglichst guter Ausbeuten an normalem Alkylierungsproduct und zu möglichstster Vermeidung der Ester-Spaltung vorzuziehen sein, etwas weniger als die berechnete Menge Natriumäthylat anzuwenden, wenn auch ein Theil des Ausgangsmaterials unalkylirt bleibt. Die gelegentlich von Otte und v. Pechmann<sup>1)</sup> empfohlene Modification des Conrad-Limpach'schen Verfahrens — allmählicher Zusatz von Natriumäthylat zu dem Gemisch von Ketoncarbonsäureester und Halogenalkyl — wird auch in den genannten Fällen darum von Vortheil sein, weil bei dieser Ausführungsform Ketoncarbonsäureester und Halogenalkyl gegenüber dem Natriumäthylat stets in erheblichem Ueberschuss vorhanden sind, wodurch Auftreten von freiem Natriumäthylat und somit Spaltung vermieden oder doch beschränkt wird.

Die Versuche Pingel's<sup>2)</sup> über die Alkylierung von Propioproionsäuremethylester schliesslich deuten darauf hin, dass in manchen Fällen Anwendung höherer Temperatur — wohl durch Beschleunigung der Reaction — für die Bildung der normalen Alkylderivate günstig ist.

Bei Beobachtung dieser Cautelen wird normaler Reactionsverlauf vermuthlich auch in den oben citirten, scheinbaren Ausnahmefällen zu erreichen sein — worüber noch weitere Versuche entscheiden müssen.

Praktische Bedeutung hat die beobachtete leichte Spaltbarkeit der Dialkylacetessigester und ihrer Analogen durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auch für die Gewinnung dialkylirter Essigsäuren, resp. deren Ester, da sie eine glatte »Esterspaltung« und indirect »Säurespaltung« der Dialkylacetessigester ermöglicht, während nach früheren Beobachtungen<sup>3)</sup> die Säurespaltung dieser Ester durch Alkali schwerer als die der nicht alkylirten Ester und nur neben gleichzeitiger Ketonspaltung zu erzielen ist, und auch die »Esterspaltung« durch Erhitzen mit trockenem Natriumalkoholat nur mangelhafte Ausbeuten<sup>4)</sup> liefert.

#### Experimentelles.

Zum Beleg obiger Angaben seien folgende Versuchsergebnisse angeführt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 2119 Anm.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **245**, 90 ff.

<sup>3)</sup> J. Wislicenus, Ann. d. Chem. **190**, 270; Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. **204**, 180.

<sup>4)</sup> Miller, Ann. d. Chem. **200**, 281.

## A. Dialkylacetessigester.

## I. Diäthylacetessigester.

1. 10 g Diäthylacetessigester (Kahlbaum'sches Präparat, fast frei von  $\text{FeCl}_3$ -Reaction, Sdp. 210—211°, 720 mm uncorr.) wurden mit 0.2 g Natrium (statt ber. 1.24 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbad im Sieden gehalten. Vollständige Spaltung; erhalten: neben Essigester ca. 6 g Diäthyllessigsäureäthylester (Sdp. 149—151°).

0.1566 g Sbst.: 0.3816 g  $\text{CO}_2$ , 0.1562 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.46, » 11.08.

Gleiches Resultat bei nur 20 Minuten langem Erhitzen.

2. 10 g Diäthylacetessigester, 0.2 g Natrium wie bei 1, aber nur wenige Augenblicke bis zum Aufkochen erhitzt: Hauptmenge unverändert wiedergewonnen.

3. 10 g Diäthylacetessigester, 0.2 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen: Partielle Spaltung, erhalten ca. 2 g Diäthyllessigester und ca. 5 g Diäthylacetessigester. (NB. bedarf nochmaliger Controlle.)

4. Wie 1, aber unter Zusatz von 2 g Acetessigester: Keine Spaltung; fast die ganze Menge unverändert wiedergewonnen.

5. Wie 1, unter Zusatz von 3 g Aethylacetessigester,  $\frac{1}{2}$  Std. gekocht: Nur geringfügige Spaltung, Hauptmenge unverändert wiedergewonnen.

5a. Wie 5, aber mit nur 1.6 g (etwa ber. Menge) Aethylacetessigester und 2 Stunden gekocht: Völlige Spaltung, Alles unter 170° siedend.

6. Unter Zusatz von überschüssigem *i*-Butyljodid: 8 g Diäthylacetessigester, 0.5 g Natrium mit 5 g *i*-Butyljodid in 10 ccm Alkohol: Spaltung nur partiell, von im Ganzen wiedergewonnenen 7 g sieden 5 g über 180° (190—210°).

## II. Dimethylacetessigester

wie Diäthylacetessigester.

III. Aethylbenzylacetessigester<sup>1)</sup>

(erhalten aus Benzylacetessigester und Jodäthyl nach Conrad-Limpach in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie; Sdp. 292—294° uncorr.).

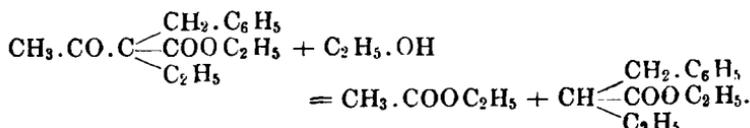
0.2580 g Sbst.: 0.6858 g  $\text{CO}_2$ , 0.1904 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Ber. C 72.58, H 8.06.

Gef. » 72.49, » 8.20.

<sup>1)</sup> Conrad, diese Berichte 11, 1057.

10 g Aethylbenzylacetessigester, 0.2 g Natrium (statt ber. 0.92 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Völlige Spaltung; erhalten:  $\alpha$ -Aethylhydrozimmtsäureäthylester, farbloses Oel vom Sdp. 251—253° (uncorr.).



0.2107 g Sbst.: 0.5827 g CO<sub>2</sub>, 0.1667 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.73, H 8.74.

Gef. » 75.42, » 8.78.

## B. Monoalkylacetessigester.

### I. Aethylacetessigester.

1. 10 g Aethylacetessigester (Kahlbaum'sches Präparat, Sdp. 190 · 195°), 0.2 g Natrium (ber. 1.45 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Partielle Spaltung<sup>1)</sup>, unverändert wieder erhalten: 6.5—7 g.

2. Wie 1, aber mit berechneter Menge Natrium. Fast vollständige Spaltung: *n*-Buttersäureester (Sdp. 120°). (Spuren höher siedender Antheile geben mit FeCl<sub>3</sub> rothe Färbung des Acetessigesters, der im Ausgangsmaterial vorhanden und unangegriffen geblieben war.)

### II. Methylacetessigester

wie Aethylacetessigester.

### III. Benzylacetessigester.

1. 10 g Benzylacetessigester mit 0.2 g Natrium (statt ber. 1.05 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Partielle Spaltung; Reactionsproduct geht zwischen ca. 245° und 280° über, enthält also Spaltungsproduct. (Hydrozimmtsäureester, Sdp. 245° uncorr.; Benzylacetessigester, Sdp. ca. 280°.)

2. 10 g Benzylacetessigester mit berechneter Menge Natrium (1.05 g in 10 ccm absolutem Alkohol) 2 Stdn. gekocht: Vollständige Spaltung; erhalten Hydrozimmtsäureester (Sdp. 245—250°).

## C. Acetessigester.

10 g Acetessigester mit 2 g Natrium (statt ber. 1.8 g = 1 At.-Gew.) in 30 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Sehr geringe Spaltung; ca. 8 g unverändert wieder gewonnen.

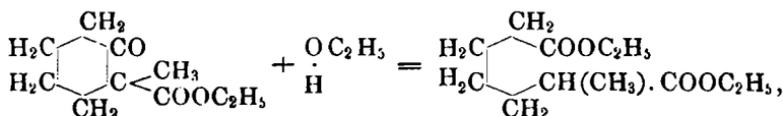
<sup>1)</sup> Vielleicht durch Gehalt des angewandten Aethylacetessigesters an Acetessigester etwas herabgedrückt; vergl. 2 und Benzylacetessigester.

D. Cyclische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester.I.  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester.

2 g mit 0.3 g Natrium (1 At.-Gew.) in 5 ccm absolutem Alkohol 6—7 Stdn. gekocht; nur geringe Spaltung; erhalten neben ca. 1.5 g unverändertem Ester (als Kupfersalz abgeschieden) deutlich nachweisbare Mengen Adipinsäureester (unlöslich in Alkali, keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaction).

II.  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester.

Wie  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester.

III.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester,

erhalten aus  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester durch Jodmethyl nach Conrad-Limpach: Farbloses Oel von schwachem Geruch, Sdp. 110—111°, 12 mm, zeigt keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaction.

0.3330 g Sbst.: 0.7971 g  $\text{CO}_2$ , 0.2619 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.28, » 8.74.

7 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester mit 0.25 g Natrium (statt ber. für 1 At.-Gew. 1 g) in 10 ccm absolutem Alkohol ca. 3 Stunden gekocht: Vollständige Spaltung, erhalten reinen  $\alpha$ -Methylpimelinsäureäthylester (mehr als 7 g), farbloses Oel von schwachem Estergeruch, Sdp. 140°, 12 mm.

0.2164 g Sbst.: 0.4970 g  $\text{CO}_2$ , 0.1894 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Ber. C 62.61, H 9.57.

Gef. » 62.64, » 9.73.

$\gamma$ -Acetyl-Diäthylacetessigester aus Diäthylacetessigester durch Einwirkung von Natriumäthylat.



In Aether suspendirtes, alkoholfreies oder doch fast alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.-Gew., erhalten aus mit absolutem Aether bedecktem Natriumdraht (0.6 g) durch Zusatz der berechneten Menge absoluten Alkohols, 12-stündiges Stehen bei Zimmertemperatur und schliessliches Erwärmen am Rückflusskühler) wurde mit 9.3 g Diäthylacetessigester (2 Mol.-Gew.) versetzt und das Gemisch ca. 6 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, wobei schon nach kurzer Zeit die Abscheidung eines krystallinischen Natriumsalzes eintrat. Die nun durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Eiswasser erhaltene alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen eines Oeles ab, das, in üblicher Weise gereinigt, bei der Destillation zum grössten Theil bei 230—260° unzersetzt siedete.

Die aus ihm durch fractionirte Destillation in einer Ausbeute von etwa 2 g erhaltene Fraction vom Sdp. 255–260° ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung keinen Zweifel darüber lassen, dass in ihm  $\gamma$ -Acetyldiäthylacetessigsäureäthylester (2.2-Diäthyl-3.5-hexandionsäureäthylester = *ac*-Diäthyltriacetsäureester) in nahezu reinem Zustand vorliegt.

0.2077 g Subst.: 0.4772 g CO<sub>2</sub>, 0.1667 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.66, » 8.92.

Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung wird der Ester tief dunkelgrün gefärbt und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem blaugrauen, krystallinischem Kupfersalz.

In Alkohol, Aether, Benzol und selbst in Ligroin leicht löslich (mit grünlicher Farbe), unlöslich in Wasser, wird das Kupfersalz durch Unkrystallisiren aus Alkohol in blaugrauen Krystallen erhalten, die nicht ganz scharf bei 85° schmelzen.

0.2700 g Subst. (exsiccator-trocken, bei 110° nicht an Gewicht abnehmend) gaben nach Abrauchen mit Salpeter-säure und Glühen: 0.0415 g CuO.

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>Cu. Ber. Cu 12.18. Gef. Cu 12.26.

Die Arbeit wird in der angegebenen Richtung fortgesetzt.

Hrn. Dr. A. Groeneveld sage ich für die mir bei dieser Untersuchung geleistete Hülfe besten Dank.

#### 436. E. Noelting und W. Feuerstein: Ueber die Darstellung von arsenfreiem Phosphor.

(Eingegangen am 14. August.)

Ogleich nach den Versuchen von Winkler die Frage der Umwandlung des Phosphors in Arsen wohl als erledigt zu betrachten ist, scheint es uns doch nicht ohne Interesse, eine Methode zur Darstellung von völlig arsenfreiem Phosphor mitzuthellen, um so mehr als ein solches Product im Handel nicht zu finden ist. Alle Phosphorproben, die wir in die Hände bekamen, erwiesen sich als arsenhaltig, dagegen waren Phosphorperoxyd, Phosphorpentachlorid und Calciumorthophosphat arsenfrei. Aus Letzterem hätte man natürlich reinen Phosphor darstellen können; da dies aber im Laboratorium eine un-bequeme Operation ist, haben wir versucht, den käuflichen Phosphor zu reinigen, und ist uns dieses auch leicht gelungen.

Lösen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit Chloroform führt nicht zum Ziel; das Arsen geht auch in Lösung und wird