

Durch Schütteln, Mischen, Tüpfen des geschmolzenen Körpers kann man den Verlauf der Temperaturcurve ändern, d. h. vom Typus der Curve III zum Typus der Curve I übergehen.

Lemberg. Chem.-techn. Laborat. der k. k. techn. Hochschule.

627. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats.

(Eingegangen am 10. August.)

»Nach meiner Meinung existirt überhaupt kein sauerstoffhaltiges Product, worin ein Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, sondern es ist stets mit dem Sauerstoff verbunden. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass in dieser Klasse von Verbindungen die Erhöhung der Negativität des Wasserstoffs, wodurch die Ersetzung desselben durch Metalle möglich wird, gerade durch die Anhäufung von solchen negativen, sauerstoffhaltigen Radicalen bedingt ist, aber dadurch entsteht ein Sauerstoff von solcher Negativität, dass er die Umlagerung in Natroxyl veranlassen wird¹⁾. Nach diesem Princip ist die Bildung von Natriumacetessigester die Folge vom Neutralisationsbestreben des Natriums, und es wird dasselbe die Erzeugung derjenigen Constitution anstreben, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird. Da die thermischen Aeusserungen in diesem Gebiete mit den Entropieverhältnissen, soweit bekannt ist, zusammenfallen, so handelt es sich um die Bindung des Metalles, wenigstens zum grösseren Theil, an das negativste der Sauerstoffatome, und der Uebergang von $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ in $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ist sicherlich eine stark exothermische Reaction. Es muss also eine jede solche exothermische, durch das Neutralisationsbestreben des Natriums bedingte Reaction zur Erzeugung einer Verbindung von grösserer Acidität führen. Diese Ansicht wurde experimentell geprüft.

Nach der von J. Wislicenus²⁾ befürworteten Ansicht von Frankland ist die Fähigkeit zur Bildung solcher Natriumderivate eine Folge der directen Vereinigung von zwei Carbonylgruppen mit einem Kohlenwasserstoffradical. Von einem solchen Standpunkt ist die von Auwers³⁾ untersuchte Addition von Natriummethylmalonsäureester an Fumarsäureester kaum verständlich; denn das Metall muss von einem Kohlenstoffatom, das mit zwei Carbonylen verbunden

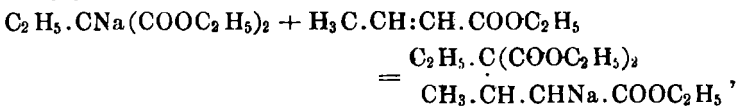
¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2], 37 (1888), 507.

²⁾ Ann. d. Chem. 186, 182.

³⁾ Diese Berichte 24, 2890.

ist, zu einem mit nur einem Carbonyl verbundenen wandern. Zunächst war die Frage zu entscheiden, ob der bei dieser Condensation entstehende Butan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester wirklich ein beständiges Natriumderivat zu bilden vermag, und es zeigte sich, dass Natrium nicht allein mit Leichtigkeit, selbst beim Abkühlen, unter Wasserstoffentwicklung und Entstehung eines isolirbaren Natriumproductes einwirkt, sondern dass das Erhitzen des letzteren mit Methyljodid zur Bildung eines Kohlenstoffhomologen führt. Auskunft über den Eintrittsort des Methyls wurde auf zweierlei Weise erhalten. Zunächst wurde durch Vereinigung von Natriumäthylmalonsäureester mit Crotonsäureester der β -Methylpentan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester dargestellt, und derselbe, sowie auch der Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester in seinem Verhalten gegen Natrium untersucht. Es zeigte sich, dass ersterer Ester vom Metall, unter Bildung eines isolirbaren Derivates, in der Kälte leicht angegriffen wird, und dass dieses Derivat, mit Methyljodid behandelt, fast quantitativ in ein Kohlenstoffhomologes übergeht; beim zweiten Ester dagegen fand eine Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur kaum statt, und das Metall verschwand erst beim längeren Kochen der ätherischen Lösung. Die zweite Beweisführung bestand im Nachweis, dass der aus Natrium- β -methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester und Methyljodid dargestellte β -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester mit dem durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester erhaltenen Körper nicht identisch ist. Zur Erklärung dieser Isomerie muss angenommen werden, dass in letzterem Fall ein α -Methylderivat sich gebildet hat.

Aus der exothermisch vor sich gehenden Bildung des Natrium- β -methylpentautricarbonsäureesters¹⁾:



geht hervor, dass der Methylenwasserstoff des entsprechenden Esters negativer als der unter dem directen Einfluss von zwei Carbonylen stehende Methinwasserstoff des Aethylmalonesters sein muss, und daher ist die oben angeführte Ansicht von Frankland und Wislicenus nicht mehr haltbar. Ferner muss man aus der leichten Bildung eines Natriumderivates aus β -Methylpentan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester und der Trägheit des Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureesters gegen Natrium den Schluss ziehen, dass für die Entstehung eines Natriumproductes es sich nicht allein um den directen Einfluss von negativen Radicalen handelt; denn bei diesen Körpern kommen $\text{.CH}_2\text{.C(C}_2\text{H}_5\text{)(COOC}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{.C(CH}_3\text{)(COOC}_2\text{H}_5)_2$ auf $\text{.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$ zur Wirkung, und

¹⁾ Der Uebersicht wegen nach der alten Auffassungsweise dargestellt.

es liegt auf der Hand, dass ersteres einen bedeutend geringeren directen Einfluss ausüben muss, als letzteres Radical¹⁾.

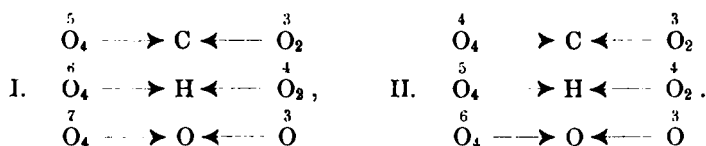
Es wurde schon früher²⁾ hervorgehoben, dass die leichte Bildung und die Beständigkeit des Natriumacetessigesters nicht nur durch die Negativität des Methylenwasserstoffs des Acetessigesters bedingt wird, sondern auch durch die Lockerung der Affinität dieses Wasserstoffs zum damit verbundenen Kohlenstoff, zugleich durch die bedeutende Negativität des Sauerstoffatoms, an welches das Natrium zuletzt angelagert wird. Ferner müssen auch die räumlichen Stellungen der negativen Atome eine bedeutende Rolle spielen. Zergliedert man die im β -Methylpentan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester (I) und Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester (II) vorkommenden Sauerstoffatome³⁾ in Betreff der Stellung derselben gegen die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome der Methylene, sowie den Carbonylsauerstoff des α -Carboxäthyls, so erhält man folgendes Resultat⁴⁾:

¹⁾ Nach diesem Nachweis des lockernden, unmittelbaren Einflusses von negativen Radicalen ist es nöthig, denselben bei organischen Reactionen stets in Betracht zu ziehen: Beispiele einer derartigen Wirkung liegen schon mehrfach vor. So entstehen nach Stobbe (Ann. d. Chem. 308, 67) aus Acetophenon und Bernsteinsäureester isomere Verbindungen, die offenbar aus dem zuerst entstehenden Aldolderivat durch Wasserabspaltung gebildet werden. Da der Methylkohlenstoff in dem Aldolproduct unter den unmittelbaren, aber ziemlich stark negativen Einflüssen von $\overset{5}{\text{O}_2}$ und $\overset{6}{\text{O}_2}$ steht, so sollte der Wasserstoff des austretenden Wassers zum Theil vom Methyl her stammen. Dem Vertheilungsprincip (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 341–354) zu Folge, muss aber der auf letzterem Wege entstandene Körper der Menge nach bedeutend gegen den zurückstehen, welcher durch Wasserstoffabgabe aus dem viel mehr unter negativen Einflüssen stehenden Methin gebildet wird. In der That entstehen, der Theorie entsprechend, nach Stobbe nur etwa 12 pCt. des ersteren Körpers. Ferner liegt jetzt die Möglichkeit vor, dass die Synthese eines sauerstoffhaltigen Natriumderivates, bei welchem das Metall direct an Kohlenstoff gebunden ist, realisirt wird. Bei diesem Problem handelt es sich um genügende Fernwirkung von negativen Atomen und Abneigung zur Bildung von gewissen Ringen aus dem entstehenden Natriumderivat.

²⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2], 37, 485; 60, 314.

³⁾ Der Sauerstoff des Carbonyls hat einen grösseren Einfluss als der des Aethoxyls; es ist aber nicht nöthig, den Unterschied in diesem Falle zu berücksichtigen. Auch der Einfluss der weit minder wichtigen Kohlenstoffe wird nicht in Betracht gezogen.

⁴⁾ Der obenstehende Index (vgl. das Schema auf folgender Seite) bedeutet die Stellung der betreffenden Sauerstoffatome gegen das in Betracht kommende Atom, wobei die Stellung des letzteren als 1 angenommen ist.



Da die rechten Seiten gleich sind, so muss der Unterschied in der Leichtigkeit der Bildung der Natriumderivate auf die Gesamteinflüsse¹⁾ der links stehenden Sauerstoffatome zurückzuführen sein. Offenbar ist der Kohlenstoff in I bedeutend mehr dem Sauerstoffeinfluss ausgesetzt als in II, wodurch eine erheblich grössere Verminderung der Verwandtschaft desselben zum Wasserstoff bedingt wird. Dagegen ist der Wasserstoff negativer in II als in I; da aber kein sehr bedeutender Unterschied im Gesamteinfluss der Stellungen 5 und 6 vorliegt, so handelt es sich um einen relativ geringen Polaritätsunterschied. In Betreff des Sauerstoffs ist derselbe negativer in II als in I; da aber der Sauerstoff des Acetons genügend negativ ist, um eine Natriumwanderung von Kohlenstoff zu Sauerstoff zu veranlassen, und, entsprechend der relativ geringen Negativität des betreffenden Sauerstoffes, der Natrium-methylbutantricarbonsäureester schon durch Wasser zerlegt wird, so spielt auch dieser Unterschied keine wichtige Rolle.

Es geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass der Propantricarbonsäureester deshalb so schwierig ein Natriumderivat liefert, weil die Verwandtschaft des Methylenkohlenstoffes zum Wasserstoff nicht genügend gelockert ist, und dass dieser Zustand der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung zur Entstehung von solchen Natriumproducten unerlässlich ist²⁾.

Das Bestehen und die Isolirung der besprochenen Natriumderivate bringt die Frage der Wirkungsweise des Metalles auf Essigester wieder in den Vordergrund. Im Jahre 1887 traten Claisen und Lowman³⁾ mit einer neuen Vorstellung über den Verlauf der Natriumacetessigestersynthese auf; und da diese Auffassung mit einer

¹⁾ Die relative Scala des Gesamteinflusses, daher die Summe der mittelbaren und unmittelbaren Wirkungen, ist: 1—2—3—5—6—4. (Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 331.)

²⁾ Der eingangs citirte Satz ist dahin zu modificiren, dass der Lockerung der Bindung von Kohlenstoff und Wasserstoff eine grössere Bedeutung zukommt, als der Verminderung der Positivität des Wasserstoffes. Eine zweite Vorstellung über die primäre Wirkungsweise von Natrium auf Essigester erklärt dieses Verhältniss, indem angenommen wird, dass sich die Erscheinung auf die Affinität von Natrium zum Carbonylsauerstoff gründet; es kann aber die Addition nur dann stattfinden, wenn die Entwicklung von Wasserstoff möglich ist.

³⁾ Diese Berichte 20, 651.

scheinbar zutreffenden experimentellen Begründung verbunden wurde, ist sie fast allgemein angenommen worden. Es scheint mir aber, dass das vorliegende, experimentelle Material keineswegs als Stütze dieser Hypothese anzusehen ist, und es seien daher die verschiedenen, von Claisen¹⁾ vorgebrachten Gründe näher besprochen:

1. Auf absoluten Essigester wirkt Natrium bekanntlich nicht ein, es wird aber die Reaction durch Zusatz einer Spur Alkohol eingeleitet. Es ist indessen zweifelhaft, ob es überhaupt zwei ganz reine Körper giebt, die leicht auf einander einwirken. Man könnte aus der Indifferenz von Metallen gegen absolute Schwefelsäure mit gleicher Berechtigung den Schluss ziehen, dass Letztere keine Säure sei.

2. Nach Geuther²⁾ bildet sich Natriumacetessigester durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf Essigester. Dieser Chemiker erhitzte zunächst alkoholisches Natriumäthylat mit Essigester auf dem Wasserbade, bis Alles abdestillirt war, und hebt nachdrücklich hervor, dass eine »Verbindung von Aethernatron mit Essigäther unter den angeführten Umständen nicht existirt«. Dann wurde die Doppelverbindung von Natriumäthylat und Alkohol mit Essigester auf 130° erhitzt, wobei nur 10 pCt. der Theorie an Acetessigester gewonnen wurden; dagegen wurden 32 pCt. desselben durch Erhitzen von trockenem Natriumäthylat und Essigester im geschlossenen Rohr auf 140° erhalten. Man ersieht daraus, dass die von Claisen acceptirte Additionsverbindung von Natriumäthylat und Essigester nicht allein ohne experimentelle Unterlage ist, sondern dass die Versuche mit Natriumäthylat eigentlich im schroffen Gegensatz zu seiner Hypothese stehen; denn metallisches Natrium liefert Natriumacetessigester bei bedeutend niedriger Temperatur in weit besserer Ausbeute, als selbst trocknes Natriumäthylat. Liefere die Wirkung des Natriums auf die Bildung des Aethylats hinaus, so könnte keine solche Differenz zu Gunsten des Metalls bestehen. Die Unwahrscheinlichkeit der Claisen'schen Erklärung geht aus der schönen Synthese³⁾ des Zimmtsäureesters hervor. Zu reinem (»daher alkoholfreiem«) Essigester wurde unter Kühlung mit Eis Natriumdraht und dann langsam Benzaldehyd gegeben; das Gemisch, nach kurzem Stehen verarbeitet, liefert Zimmtsäureester in vorzüglicher Ausbeute. Verwendet man dagegen anstatt Natrium das trockne Natriumäthylat, so wird, erst nach mehrtägigem Stehen, etwa ein Dritteltheil der Ausbeute an Zimmtsäureester gewonnen.

3. Namentlich betont Claisen die Nichtbildung von Isobutyryl-isobuttersäureester beim Erhitzen von Isobuttersäureester mit Natriumäthylat; die Bildung gehe deshalb nicht vor sich, weil »der in

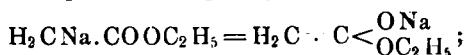
¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 92.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 11, 652.

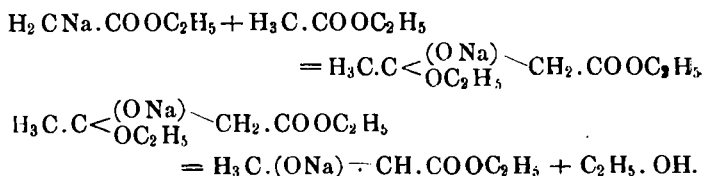
³⁾ Claisen, diese Berichte 23, 976.

der Theorie geforderte Austritt zweier Moleküle Alkohol nicht mehr möglich ist¹⁾. Beim Durchlesen der betreffenden Literatur finde ich nur die Erklärung, dass im Additionsproduct von Essigester und Natriumäthylat ein Bestreben »des mit negativen Gruppen überlasteten Kohlenstoffatoms, eine oder mehrere dieser Gruppen gegen die Kohlenstoffaffinitäten eines benachbarten Moleküls auszutauschen und so eine stabile Verbindung zu bilden«²⁾ existirt. Man kann hierin schwerlich einen Grund dafür erblicken, dass obige Condensation nicht unter Austritt von einem Molekül Alkohol vor sich gehen sollte. Wenn die Claisen'sche Hypothese zu der interessanten Entdeckung der Bildung von Aethoxymethylenderivaten aus Orthoameisensäureester und Acetessigester geführt hat, so liegt in dieser, bei höherer Temperatur ausgeführten Alkoholentziehung vermittelt des Alkohol stark anziehenden Essigsäureanhydrids eigentlich kein Grund zu Gunsten der betreffenden Hypothese vor, um so weniger, als selbst unter diesen günstigen Bedingungen der Alkoholentziehung, die Reaction nur bei Anwendung von Substanzen wie Acetessigester ausführbar ist, dessen Methylenwasserstoffe ungleich reactionsfähiger als die Methylwasserstoffe des Essigesters sind³⁾.

Wie auch die gewöhnliche Natriumacetessigestersynthese aufzufassen ist, so steht der Schluss, dass die Wirkung des Natriums für das Metall specifisch ist, sicher auf experimentellem Boden gegründet. Die Erklärung, die (jetzt) mit dem thatsächlich Bekannten (am besten) in Uebereinstimmung ist, liegt in der Annahme der Bildung von Natriumessigester. Eine solche Verbindung würde sofort eine exothermische, merotropische Umlagerung erleiden:



aber in diesem Falle fehlt es wahrscheinlich an Gelegenheit hierzu, denn es finden folgende Umsetzungen momentan statt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 297, 95.

²⁾ Claisen, diese Berichte 20, 653.

³⁾ Ein »Prüfstein« für die Claisen'sche Erklärung ist das Verhalten des Isobuttersäureesters jedenfalls nicht mehr als für irgend eine andere Vorstellung; denn die Bildung eines dem Natriumacetessigester analogen Derivates ist in diesem Falle ausgeschlossen, und ein analoger Verlauf der Reaction würde zur Entstehung eines Körpers führen, in welchem das Metall eine verhältnissmässig geringe Neutralisation erfahren würde, da Alkohol nicht aus dem Additionsproduct austreten konnte.

Ein principieller Unterschied müsste in der Leichtigkeit der Additionsfähigkeit von Natriumessigester und dem stabileren Merotrop desselben existiren; denn ersteres Product enthält ein grösseres Quantum potentieller Energie; und ähnliche Derivate, die Natrium an Kohlenstoff gebunden enthalten, wie die Natriumacetylene, addiren sich mit grosser Leichtigkeit zum Carbonyl in ganz ähnlicher Weise.

Obwohl die leichte Bildung des Natriumacetessigesters vielleicht eine Folge der primären Entstehung des labilen Natriumessigesters ist, so ist doch anzunehmen, dass der Merotrop desselben ebenfalls mit Essigester reagiren würde, nicht aber mit derselben Leichtigkeit, und man würde wahrscheinlich dem System Energie zufügen müssen. Eine solche Reaction ist die Bildung von Acetotricarbonsäureester durch Erhitzen von Natriummalonsäureester und Malonsäureester¹⁾. Die Alkoholbildung, welche bei der Acetessigestersynthese die Entstehung derselben zweideutig erscheinen liess, kann bei der Einwirkung von Natrium auf Propionitril nicht vorkommen, und in Folge dessen hat man den Verlauf dieser völlig analogen Synthese schon lange erkannt. Nach E. v. Meyer²⁾, welcher auch die vorangehende Bildung des Natriumpropionitrils experimentell bewies, geht dieselbe auf folgende Weise vor sich:



Der Grund des freiwilligen Alkoholverlustes aus dem zuerst gebildeten β -Aethoxynatroxyl-Buttersäureester liegt wohl hauptsächlich darin, dass das Natrium dadurch weit besser neutralisirt wird, und die Alkoholabspaltung wird durch die Reactionsfähigkeit des Methylenwasserstoffs ermöglicht. Die Gruppen $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix}$ besitzen nur geringe Acidität, wie aus der leichten Zersetzbarkeit des Additionsproductes von Natriumäthylat mit dem Ester einer so starken Säure wie Oxalsäure sich ergibt.

In welcher Weise die Bildung von Natriumacetessigester durch trocknes Natriumäthylat vor sich geht, lässt sich zur Zeit nicht bestimmt beurtheilen; es kann aber die Entstehung des labilen Natriumessigesters in Gegenwart von viel Alkohol kaum angenommen werden³⁾. In jenem Fall kann es sich um eine C-Polymerisation handeln, die der

¹⁾ Willstätter, diese Berichte 32, 1272.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] #8, 342.

³⁾ Nimmt man an, dass die Reaction durch die Anziehung zwischen ungesättigtem Sauerstoff und dem Natrium des Aethylats bedingt wird, so bildet sich sofort $\text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O Na} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, welches sich zum Carbonyl des Essigesters addirt.

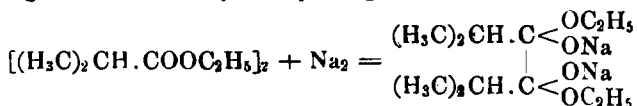
Aldolbildung zur Seite stehen würde. Obwohl der Verlauf des letzteren Vorganges noch nicht klargestellt ist, so steht doch soviel fest, dass die früher angenommene, vorangehende Bildung eines Additionsproductes aus dem Aldehyd bestimmt auszuschliessen ist. Wäre die Annahme richtig, dass die Wirkungsweise der Salzsäure bei der Aldolbildung in der vorangehenden Entstehung von Aethylidenchlorhydrin bestehe, so sollte *symm.*-Dichloräther mit Aldehyd unter Bildung eines C-Homologen reagiren. Durch diese Annahme wird gerade die Hauptursache solcher Polymerisationen, d. h. die grosse, potentielle, chemische Energie des ungesättigten Carbonyls, verdeckt. Die Wirkung von Mineralsäuren ist dahin zu deuten, dass die Additionsfähigkeit des Carbonyls durch die Anwesenheit eines stark sauren Mediums wesentlich erhöht wird¹⁾, während vermitteltst alkalischer Reagentien die Aldolisirung durch die Entstehung und Neutralisation der sich bildenden sauren Producte hervorgerufen wird. Es hängt aber die Leichtigkeit der C-Polymerisation nicht allein von der zunehmenden Negativität des Carbonyls²⁾, durch welche die Additionsfähigkeit desselben und die Acidität der erzeugten Producte zunehmen, sondern auch von der Reactionsfähigkeit desjenigen Wasserstoffatoms ab, welches sich mit dem Carbonylsauerstoff verbindet. Es ist daher zu verstehen, dass man einerseits durch Anwendung von Estern starker organischer Säuren, andererseits durch Vermehrung der chemischen Beweglichkeit des Wasserstoffs, eine Aldolisirung vermöge des Neutralisationsbestrebens des Metalls im Natriumäthylat bewerkstelligen könnte, die in weniger günstigen Fällen ausbleiben würde.

Die Annahme, dass wegen Entstehung des Natriumacetessigesters ein ähnliches Natriumderivat aus dem Isobuttersäureester sich bilden müsse, ist, vom vorliegenden Standpunkt aus, offenbar unhaltbar; man könnte mit gleichem Grunde vom Methylacetessigester verlangen, dass er Kaliumcyanid zersetze, weil dies vom Acetessigester vollbracht wird. Im Natriumäthylat ist das Metall schon theilweise neutralisirt; daher ist ein Theil seiner Energie durch Wärmebildung verloren gegangen, und in diesem Verhältniss liegt der Grund, dass Isobuttersäureester nicht von Natriumäthylat, wohl aber von Natrium angegriffen wird. Der Hauptverlauf dieser complicirten Reaction, bei welcher organische Salze, Ketone, Diketone und Umwandlungsproducte derselben entstehen, liegt wohl in der Anlagerung des Metalls an den Carbonylsauerstoff. In Folge der Verminderung der Negativität der un-

¹⁾ Es ist dies eine allgemeine Erscheinung, wie z. B. die leichte Esterificirung vermitteltst geringer Mengen Mineralsäuren, oder die C-Polymerisation von Aldehyden mit Phenolen durch Spuren von Mineralsäuren.

²⁾ Vgl. Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 291. Regel VI.

gesättigten Kohlenstoffatome findet dann eine C-Polymerisation und darauffolgende Natriumäthylatabspaltung statt:



Die Frage nach der Existenz der dem Natriumacetessigester ähnlichen freien Natriumderivate erledigt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen. Natriumessigester ist nicht isolierbar, da das Metall nicht genügend neutralisirt ist, um eine Carbonyladdition unter den vorliegenden Verhältnissen zu verhindern. Schon beim Aceton¹⁾ oder Acetophenon²⁾ scheinen die Bedingungen vorhanden zu sein, dass ein selbstständiges Natriumderivat entstehen kann, da in diesen Fällen das Metall durch Radicale neutralisirt ist, die bedeutend negativer als Carboxäthyl sind.

Nimmt man die Natroxylstructur des freien Natriumacetessigesters³⁾ an, so liegt in der Frage nach dem Verlauf der Bildung von C-Homologen aus demselben eines der bedeutungsvollsten chemischen Probleme der Jetztzeit; denn es handelt sich um die richtige Auffassung eines jeden chemischen Umsatzes, bei dem ein ungesättigtes

¹⁾ Freer, Amer. Chem. Journ. 17, 1.

²⁾ Beckmann und Paul, Ann. d. Chem. 266, 14.

³⁾ Es scheint der Beobachtung vielfach entgangen zu sein, dass ich meine theoretischen Auffassungen beim Acetessigester und dem Natriumderivat desselben nur als einen speciellen Fall einer allgemeinen Theorie ansah und (Journ. für prakt. Chem [2] 37, 506—522) dieselbe für die wichtigen chemischen Vorgänge, bei denen damals Tautomerie angenommen wurde, eingehend besprochen habe. Ich möchte dies hervorheben, weil es nur dadurch zu erklären ist, dass von Zeit zu Zeit die gleichen, oder sehr nahe liegenden Betrachtungen als neue Gedanken veröffentlicht werden. Zur Zeit der Aufstellung der Theorie (1888) lag nicht genügendes experimentelles Material vor, um sich mit solcher Sicherheit über manche Anwendung derselben aussprechen zu können, wie dies jetzt der Fall ist. So wurde z. B. bei der (S. 517) Discussion des Ueberganges von Metall vom Stickstoff zum Sauerstoff die Regel aufgestellt, dass Carbonyl mit einem Radical von mindestens der Negativität von $\text{H}_3\text{C}_6.\text{CH}:\text{CH}$. verbunden sein müsse, aber als später Tafel (diese Berichte 23, 103) und Comstock (Amer. Chem. Journ. 13, 520) die Bildung von O-Derivaten aus Silberacylamiden bewiesen, folgte offenbar, dass auch weniger negative Radicale dazu ausreichen. Aus dem betreffenden Auffassungsprincip ergab sich, dass die Säureamide nur als Amidoderivate angesehen werden können, und dass man nicht berechtigt ist, aus dem Verhalten ihrer Metallderivate einen Schluss auf die Constitution der freien Verbindungen zu ziehen. Diese Beziehungen sind namentlich bei der freien Cyansäure (CN.OH) und ihren Salzen (S. 509) besprochen worden, und dabei wurde hervorgehoben, dass die Tendenz solcher Hydroxylverbindungen, in Imidderivate überzugehen, auch bei den

Atomsystem ins Spiel kommen kann. Die aus der Zeit der Substitutionstheorie überlieferte Idee, dass es sich bei doppelter Umsetzung um einen directen Umtausch gewisser Atome und Radicale handle, ist eigentlich schon vor dreissig Jahren durch Entdeckungen in der organischen Chemie unhaltbar geworden; denn es zeigte sich, dass die Bildung des einen oder des anderen Isomeren nicht allein von dem Metall des angewandten Salzes, sondern dass selbst bei gleichbleibendem Salze die Entstehung von structureverschiedenen Producten von der Natur des angreifenden organischen Radicals abhängig ist. Das früher angewandte Erklärungsprincip¹⁾, dass solche Unterschiede durch vollständige oder theilweise Bildung von intermediären Additionsproducten bedingt werden, ist in Folge experimenteller Resultate für die weitaus meisten Reactionen durch eine andere, naturgemässere Auffassung ersetzt worden²⁾, und dieses Princip kommt nicht allein bei organischen, sondern auch bei allen solchen anorganischen Reactionen zur Geltung, bei welchen ein ungesättigtes Atomsystem zur Wirkung kommen kann.

Bei der Neutralisation einer solchen Säure mit einer Base findet eine nach dem Neutralisationsprincip³⁾ vor sich gehende Addition der Base zu dem ungesättigten, daher bedeutende potentielle Energie enthaltenden Atomsystem der Säure statt, wobei es von der Natur des mit dem Sauerstoff verbundenen Nichtmetalles abhängt, ob eine darauffolgende Wasserabspaltung stattfindet oder nicht. Auch bei den doppelten Umsetzungen von Säuren mit Salzen oder von Salzen unter einander geschieht die Trennung des Metalls vom Nichtmetalle durch dessen Anziehung zu dem negativsten Sauerstoff des anderen Systems, daher durch den des ungesättigten Atomsystems. Die Zerlegung des Kochsalzes durch Schwefelsäure wird durch die Verwandtschaft des Wasserstoffs zu Chlor, sowie des Sauerstoffs des Sulfurys zum Metall bewirkt, und an diesen Sauerstoff lagert sich das Metall an, indem der vorher an Wasserstoff gebundene Sauerstoff nun ungesättigt functionirt. Die Umsetzung von Kaliummetaphosphat mit Silbernitrat wird durch die Verwandtschaft der Sauerstoffe in den ungesättigten Atomsystemen zu Kalium und Silber veranlasst.

Alkylderivaten ersterer Verbindungen sich zeigt, und zwar geht diese Umwandlung relativ um so leichter vor sich, je weniger positiv das Alkyl ist. Diese Beziehungen (S. 510) wurden verallgemeinert, und zahlreiche, in der letzten Zeit ausgeführte Umlagerungen haben die Richtigkeit derselben weiter bestätigt. Das mir soeben zugegangene Heft der Annalen enthält eine Arbeit von W. Wislicenus (312, 34), in welcher dieselben Betrachtungen angestellt werden.

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 518.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 318—325.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 290 (Regel I).

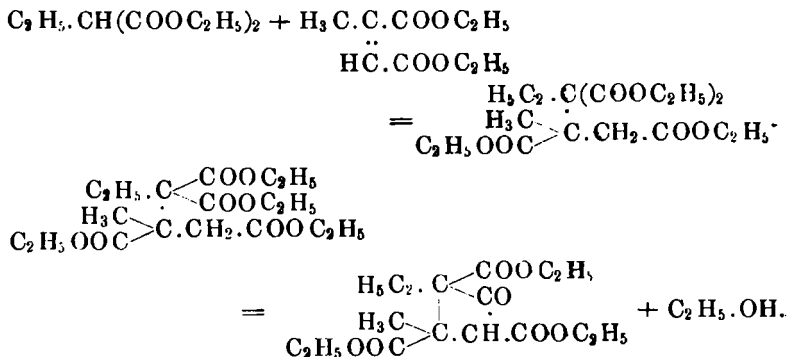
Die geläufige Hypothese, es handele sich bei solchen doppelten Umsetzungen um einen einfachen Austausch, entbehrt nicht nur jeder experimentellen Begründung, sondern es liegt ihr auch eine Annahme zu Grunde, welche vom Standpunkt der Ausnutzung der bedeutendsten unter den vorhandenen chemischen Kräften aus höchst unwahrscheinlich ist. Indem die zum Verständniß organischer Reactionen nöthige Vorstellung über den Verlauf des doppelten chemischen Umsatzes auf analoge anorganische Zersetzungen übertragen wird, kommt dadurch die Einheitlichkeit in der Wirkungsweise atomarer chemischer Kräfte zum Vorschein.

Bei der Addition von Natriummalonsäureester zu ungesättigten Estern des Fumarsäuretypus wurde früher¹⁾ beobachtet, dass in alkoholischen Lösungen erhebliche Mengen von Nebenproducten entstehen, die in ätherischen Lösungen stark zurücktreten. Diese Nebenproducte sind saurer Natur und enthalten meistens eine aus der Natriumcarbonatlösung durch Kohlendioxyd fällbare Substanz. Das Entstehungsverhältniß derselben ist von der Constitution des ungesättigten Esters abhängig; z. B. entsteht aus Natriumäthylmalonsäureester und Crotonsäureester nur wenig eines sauren Productes, bedeutend mehr von demselben bildet sich aus Fumarsäureester; mit Citraconsäureester gelang es überhaupt nicht, das normale Additionsproduct zu isoliren. In dieser Arbeit ist die Reaction bei dem Citraconsäureester verfolgt worden, und es wurde bewiesen, dass es sich um die Bildung von Ketotetramethylenderivaten handelt. Das aus dem Einwirkungsproduct von Natriumäthylmalonsäureester auf Citraconsäureester durch Kohlendioxyd gefällte Oel, besitzt die Zusammensetzung des normalen Additionsproductes weniger ein Molekül Alkohol und enthält eine Ketogruppe. Um die Entstehung eines solchen Körpers verfolgen zu können, wurde die Addition in ätherischer Lösung versucht; es gelang aber nicht, dieselbe auszuführen; man erhielt indessen den Körper durch Erhitzen von aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester dargestelltem Natrium- β -Methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester mit Aethyljodid, und es zeigte sich, dass derselbe Körper beim Stehen mit alkoholischem Natriumäthylat eine Alkoholcondensation unter Bildung desselben Ketoproductes erleidet.

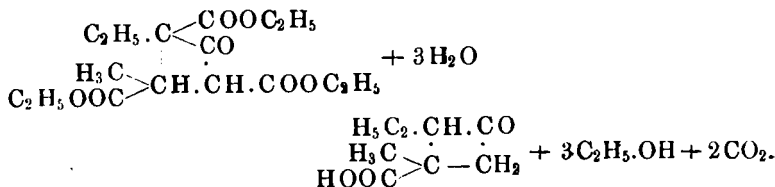
In Rücksicht auf die bekannte Tendenz zur Entstehung von fünf- und sechs-gliedrigen Ringen war die Annahme der Bildung eines solchen Derivates in diesem Falle nabeliegend; dieselbe wurde aber dadurch unhaltbar, dass nicht nur Natriummethyl-, sondern auch Natriumäthyl-Malonsäureester mit Citraconsäureester ähnliche Ketoverbindungen lieferte. Auch zeigte das Resultat der Verseifung mit Salzsäure, bei welcher zwei Kohlendioxydmoleküle, unter Bildung von zwei alloisomeren,

¹⁾ Michael und Schulthess, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 55.

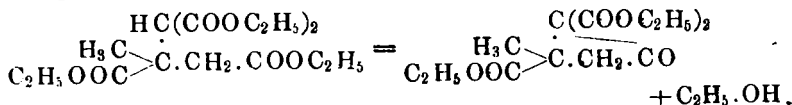
einbasischen Ketonsäuren, austreten, dass eine solche Auffassung unhaltbar ist; denn solche γ - oder δ -Ketonsäureester konnten bei dieser Zersetzung nicht einbasische Säuren liefern. Die angeführten That- sachen stimmen mit der Annahme folgender Umsetzungen völlig überein¹⁾:



Da in diesem Körper das Carbonyl in der β -Stellung zu zwei Carboxäthylen vorkommt, so müssen zwei Carboxyle bei der Verseifung austreten:



Von theoretischem Interesse ist die Entstehung eines analogen Productes aus β -Methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester, denn hier ist die Möglichkeit des Alkoholaustrittes nach einer anderen Richtung hin gegeben:



Eine solche Verbindung würde aber offenbar nicht die nöthige Acidität besitzen, um Natriumcarbonat zu zersetzen, und die Condensation führt [hier, wie in anderen Fällen²⁾], zu einem Product von derjenigen Constitution, welches das Natrium am meisten neutralisirt. Diese leichte Bildung von Ketotetramethylenderivaten mittels Natrium-

¹⁾ Es erscheint auch die Bildung eines Trimethylenderivates möglich, aber eine solche Annahme ist weit weniger wahrscheinlich.

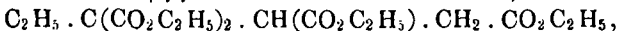
²⁾ Michael, Journ für prakt. Chem. [2], 60, 425.

äthylats¹⁾ zeigt die Wirkung von Nebengruppen auf die Leichtigkeit der Kettenbildung in bemerkenswerther Weise. Beiden angeführten Beispielen genügt kaum der Einfluss von β -Methyl, wohl aber der von β -Carboxäthyl, den Ringschluss zu bewirken; dass aber β -Methyl nicht ohne Einfluss ist, beweist die leichtere Ringbildung, wenn die beiden Radicale in der Substanz vorliegen. Auch γ -Alkyl zeigt eine erleichternde Wirkung, denn während sich unter den Producten aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester geringe Mengen von neutralem Additionsproduct vorfinden, bildeten sich bei Anwendung von Natriumäthylmalonsäureester nur saure Derivate. Ein abweichendes Resultat ergab sich bei der Einwirkung von Natriumäthyl- und Natriummethyl-Malonsäureester auf Fumarsäureester, indem bedeutend grössere Quantitäten von saurem Product im ersten, als im letzten Falle sich bildeten; es begünstigt daher Aethyl mehr als Methyl die Ringbildung. Da es nicht gelungen ist, aus normalen Fettderivaten eine Vierringcondensation zu bewirken, so bestätigt obiges Verhältniss die früher betonte Nothwendigkeit, bei theoretischen Betrachtungen über Ringschlüsse die Folgerungen nur aus dem Verhalten von streng analogen Verbindungen zu ziehen²⁾.

Experimenteller Theil.

Natriumäthylmalonsäure- und Fumarsäure-Ester.

Der Pentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -Tetracarbonsäureester,



wurde zuerst von Auwers und v. Meyenburg³⁾ dargestellt, ohne indessen analysirt zu werden, und später von Ruhemann und Cunningham⁴⁾. Jene Chemiker erhitzten eine alkoholische Lösung von Natriumäthylmalonsäure- und Fumarsäure-Ester auf dem Wasserbade und versetzten nach vollendeter Einwirkung das Product mit Wasser und Schwefelsäure. Wie unten gezeigt wird, entsteht bei solchen Additionen zu mehrbasischen, ungesättigten Estern neben dem

¹⁾ Auwers (diese Berichte 26, 364) hat schon früher die Entstehung eines Ketoderivates bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Aconitsäureester nachgewiesen und dasselbe als ein Pentamethylenderivat aufgefasst. Nach dem Beweis der leichten Bildung von Vierringproducten aus ähnlichen Verbindungen ist diese Annahme nicht mehr sicher. Aus Alkylmalonsäureestern und Aconitsäureester aber können sich nur Pentamethylenverbindungen bilden.

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 49, 23. Ich glaube daher, dass der von Dieckmann (diese Berichte 32, 2230) ausgesprochene Zweifel in Betreff der Beziehung zwischen der Abhängigkeit der Leichtigkeit des Ringschlusses von der Kettenlänge nicht hinreichend begründet ist (vgl. Journ. für prakt. Chemie [2], 60, 337).

³⁾ Diese Berichte 24, 2897.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 1010.

normalen, durch Wasser zersetzten Natriumderivat stets ein Gemisch von Körpern, deren Natriumderivate gegen Wasser beständig sind; und, 'da letztere Producte sich beim Destilliren zum Theil zersetzen, ist es unmöglich, das reine, normale Additionsproduct auf diese Weise darzustellen. Der gleiche Einwand ist gegen die Synthese von Ruhemann und Cunnington, welche ein Gemisch der Ester mit wenig Natriumäthylat erwärmen, zu erheben.

Zu einer Lösung von 2.1 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol wurden 17.5 g Aethylmalonsäureester und dann 16 g Fumarsäureester gegeben. Die Einwirkung fand sofort statt, und nach kurzer Zeit stieg die Temperatur der Lösung von 20° auf 50°. Nach 12-stündigem Stehen wurde die kirschrothe Lösung im Vacuum solange erwärmt, bis der Alkohol zum grössten Theil verjagt war, und dann der Rückstand mit Wasser versetzt. Das Gemisch wurde dreimal mit Aether extrahirt und der Auszug zunächst mit verdünnter Kalilauge, dann bis zur Farblosigkeit mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei die Hauptmenge (20.6 g) von 196—198° (corr.) unter 14 mm Druck übergang. Von niedrig siedenden Producten wurden etwa 4 g, und von höher siedenden nur 1 g gewonnen. Bei der zweiten Fractionirung der Hauptmenge ging dieselbe ohne Zersetzung zum grössten Theil bei 197° (corr.) unter 13.5 mm Druck über¹⁾.

0.2091 g Oel: 0.4332 g CO₂, 0.1491 g H₂O.

C₁₇H₂₈O₈. Ber. C 56.66, H 7.77.

Gef. » 56.49, » 7.92.

Zur Verseifung wurde der Ester 30 Stunden mit dem 2-fachen Volumen eines Gemisches von concentrirter Salzsäure und Wasser in einem Kolben mit Luftkühler gekocht, wobei sich Kohlendioxyd langsam entwickelte. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, eingeengt, und diese Operation so lange wiederholt, bis nur Spuren Salzsäure zurückblieben. Die anfangs klebrige Masse erstarrte noch während des Erhitzens zu einer krystallinischen Substanz, die von 115—145° schmolz und unzweifelhaft aus einem Gemisch stereomerer Aethyltricarballylsäuren bestand. Das Product ist leicht löslich in kaltem Wasser und Essigester, nur mässig in trockenem Aether. Zur Trennung der Säuren wurde die getrocknete Masse in wenig heissem Eisessig gelöst, aus welchem sich beim langsamen Stehen compacte, durch-

¹⁾ Es scheint nicht vorthailhaft zu sein, mehr als 25 g Aethylmalonsäureester auf einmal zu verarbeiten. Ruhemann und Cunnington (loc. cit.) geben 203—204°, unter 11 mm Druck, als Siedepunkt an. Die angeführte Kohlenstoffbestimmung weist darauf hin, dass sie keine reine Substanz analysirt haben.

sichtige Prismen mit abgestumpften Enden absetzten. Nach dreifachem Umkrystallisiren schmolz die Aethyltricarballylsäure constant bei 155—157°, obwohl dieselbe schon bei 153° etwas zusammensinterte¹⁾.

0.1885 g Subst.: 0.3263 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₈H₁₃O₆. Ber. C 47.06, H 5.88.

Gef. » 47.21, » 5.87.

Das oben erwähnte, bei der Einwirkung von Natriumäthylmalonsäureester auf Fumarsäureester entstehende Product von saurer Natur bestand aus zwei Verbindungen, die durch mehrfaches Ausschütteln ihrer ätherischen Lösung mit Natriumcarbonatlösung getrennt werden können. Der lösliche Theil bildete ein gelbliches Oel (aus 60 g Aethylmalonsäureester wurden 35 g desselben gewonnen); dasselbe konnte selbst im stärksten Vacuum nicht destillirt werden, da es sich schon bei 150° unter Kohlendioxydbildung zersetzte. Eine Portion von 15 g wurde 2 Stunden auf 180—190° erhitzt, wobei 1.8 g Kohlendioxyd gebildet wurden; das rückständige Oel wurde in Aether aufgenommen, mit Alkali ausgeschüttelt, und das neutrale, nur etwa 5 g wiegende Product im Vacuum destillirt, wobei etwa $\frac{4}{5}$ des Oeles von 173—176° unter 13 mm Druck übergingen. Bei der zweiten Fractionirung dieses Antheiles ging der grössere Theil von 168—169° unter 11 mm Druck über.

0.1887 g Oel: 0.3983 g CO₂, 0.1409 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₆. Ber. C 58.38, H 8.33.

Gef. » 57.86, » 8.35.

Die Substanz entspricht der empirischen Zusammensetzung des Pentan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäureesters, welcher sich aus dem gebildeten Pentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester durch die Verseifung von einem der γ -Carboxäthyle und Abgabe von Kohlendioxyd bilden konnte. Auch ein verhältnissmässig nur geringer Theil des angewandten Aethylmalonsäureesters musste eine analoge Zersetzung erlitten haben, denn es wurde beim obigen Versuche ein Destillat erhalten, welches zum Theil aus Buttersäureester bestand. Dass eine Verseifung stattgefunden hat, wurde ferner dadurch bewiesen, dass durch Erhitzen einer weiteren Portion des Rohproductes mit Alkohol und wenig Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Fractionirung aus dem neutralen Antheile etwa ein Drittel vom Gewicht des angewandten Oeles an obigem Pentantetracarbonsäureester gewonnen werden konnte²⁾.

¹⁾ Auwers (diese Berichte 24, 310 und 2897) führt drei Verbrennungen für seine bei 147° schmelzende Säure an, die, obwohl sie unter einander gut übereinstimmen, doch bedeutend zu hohe Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen.

²⁾ Nebenbei entsteht auch ein Derivat des »Tetramethylens«, denn durch Behandlung der alkalischen Lösung des sauren Productes mit Kohlendioxyd wird etwas Oel gefällt.

α-Methylpentan-*αβγγ*-Tetracarbonsäureester.

Der Pentan-*αβγγ*-tetracarbonsäureester wird leicht von Natrium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines Natriumderivates angegriffen. Zur Darstellung des Productes wurde der Ester in der zweifachen Menge absoluten Aethers gelöst und die äquivalente Menge Natriumdraht hinzugefügt. Es fand sofort Einwirkung statt, indem der Aether sich zum Kochen erhitzte und die Lösung eine gelbe Farbe annahm. Gegen Ende der Einwirkung wurde die Reaction träge, und man musste das Gemisch etwa 6 Stdn. stehen lassen, bis die letzten Spuren des Metalls verschwanden. Das Natriumderivat ist in Aether leicht löslich, und die Lösung kann im Vacuum fast bis zur Trockne eingeengt werden. Beim Stehen im Vacuum blieb ein gelbliches, staubtrockenes Pulver zurück, welches durch Wasser in Ester und Natriumhydrat zersetzt wurde.

0.8389 g vacuumtrockene Sbst.: 0.1525 g Na₂SO₄.

C₁₇H₂₇O₈ Na. Ber. Na 6.02. Gef. Na 5.89.

Zur Darstellung von Alkylhomologen des Esters kann man denselben mit alkoholischem Natriumäthylat und Alkyljodid erhitzen; es ist aber dieses Verfahren weniger vortheilhaft als die Synthese in ätherischer Lösung, da sich im ersten Fall Nebenproducte bilden. Methyljodid wirkt auf den Natriumpentantetracarbonsäureester in absolut ätherischer Lösung schon in der Kälte ein; die Reaction ist indessen, selbst nach mehrtägigem Stehen, nur theilweise vor sich gegangen. Vorzuziehen ist es daher, das einen Ueberschuss von Methyljodid enthaltende Gemisch 4 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° zu erhitzen, nach welcher Zeit, trotzdem das Product dann noch eine schwache, alkalische Reaction zeigt, die Umsetzung vollendet ist. Es wurde der Inhalt des Rohres mit Wasser versetzt, zunächst mit schwacher Kalilauge, dann zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers der Rückstand im Vacuum fractionirt. Aus 25 g des Esters wurden 21 g des reinen methylirten Derivates gewonnen. Der alkalische Auszug enthielt nur eine geringe Menge eines Verseifungsproductes und wurde nicht weiter untersucht. Der Ester siedete ohne Zersetzung bei 201–202° (corr.) unter 12 mm Druck¹⁾.

I. 0.2367 g Oel.: 0.4999 g CO₂, 0.17729 g H₂O. — II. 0.2635 g Oel.: 0.5567 g CO₂, 0.1913 g H₂O. — III. 0.2379 g Oel.: 0.5000 g CO₂, 0.1738 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₈. Ber. C 57.74, H 8.02.

Gef. » 57.60, 57.83, 57.74, » 8.33, 8.11, 8.19.

Von verdünnter siedender Salzsäure wird die Verbindung schwierig, unter Kohlendioxydentwicklung, verseift. Die stark eingeengte Lösung erstarrte zu weissen, prismatischen Krystallen, die

¹⁾ I und II waren Producte verschiedener Darstellungen. Für III wurde das constant siedende Product II nochmals fractionirt.

von 125—144° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, schmolzen sie bei 138—146°.

Diese Krystalle bestanden offenbar aus einem Gemisch stereomerer Aethylmethyltricarballysäuren, die sich auf diese Weise sehr schwer trennen lassen.

Der Methylpentantetracarbonsäureester wird in ätherischer Lösung ebenfalls von Natrium angegriffen; indessen ist die Einwirkung sehr träge, und nach einem Tage war nur etwa die Hälfte des Metalls verschwunden. Nach vierstündigem Erhitzen war Alles in Lösung gegangen. Die Lösung zeigte eine kirschrothe Farbe; beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100°, nahm sie eine an Fluorescein erinnernde Fluorescenz an, indem sich Natriumjodid bildete. Es scheint aber, als ob sich neben der Methylierung andere Prozesse vollziehen, da die Fractionirung des Productes auf die Gegenwart von mehreren Körpern hinwies.

Darstellung und Methylierung des β -Methylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureäthylesters,



Es wurden 30 g Methylmalonsäureester zu einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und nach Abkühlung alsdann 19.5 g Crotonsäureester hinzugegeben. Schwache Erwärmung fand statt; zur Vollendung der Addition wurde die Lösung 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde in viel Wasser gegossen, mehrmals mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, nach dem Ausziehen mit verdünntem Alkali und Wasser, getrocknet und fractionirt. Es wurden 12 g Oel erhalten, welches unter 10 mm Druck von 35—108° übergieng; nach mehrmaliger Fractionirung erwies es sich als ein Gemisch von β -Aethoxybuttersäureester und unverändertem Methylmalonsäureester; das Thermometer stieg dann rasch auf 160° und von 160—166° gingen 16 g des farblosen Additionsproductes über. Durch Umfractionirung dieses Theils wurden 12 g Oel gewonnen, welches constant unter 10 mm Druck bei 160.5—161° (corr.) siedete.

0.1641 g Oel: 0.3514 g CO₂, 0.1256 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₆. Ber. C 58.33, H 8.33.

Gef. » 58.44, » 8.50.

Bei dieser Reaction hatten sich saure Producte in so untergeordneter Weise gebildet, dass dieselben nicht untersucht wurden.

Zur Methylierung dieses β -Methylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureesters wurde derselbe im gleichen Gewichte absoluten Aethers gelöst und das äquivalente Gewicht Natriumdraht zugesetzt. Es fand sofort eine lebhaft e Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung statt, und, obwohl der Kolben abgekühlt war, verschwand das Metall nach einer halben Stunde vollständig. Die Lösung des Natriumderivates wurde mit einem

Ueberschuss von Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt; es war aber schon nach 5 Minuten langem Erhitzen die Reaction zum grössten Theil vollendet. Das Product wurde wie oben behandelt und lieferte in guter Ausbente den bei 161—162° (corr.), unter 9 mm Druck, ohne Zersetzung siedenden Dimethylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester.

0.2519 g Oel: 0.5477 g CO₂, 0.1946 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₆. Ber. C 59.60, H 8.61.

Gef. » 59.36, » 8.62.

Natriummalonsäureester und Crotonsäureester.

Den Dimethylbutantricarbonsäureester durch eine andere Reihe von Synthesen darzustellen, ist gleichfalls versucht worden; obwohl der Versuch nicht gelang, sind die Resultate nicht ohne Interesse.

Schon Auwers¹⁾ hat Natriummalonsäureester zu Crotonsäureester addirt, es ist aber das Additionsproduct nicht im reinen Zustande isolirt worden. Zu 5.1 g Natrium, in 55 g absolutem Alkohol gelöst, wurden 35 g Malonsäureester und, nach Abkühlung, 25 g Crotonsäureester gegeben. Das Natriumderivat verschwand in kurzer Zeit, indem die Lösung sich schwach erwärmte und citronengelb wurde. Sie wurde 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol aus der nun orangefarbenen Flüssigkeit im Vacuum bei 100° abdestillirt und der Rückstand wie oben weiter verarbei- tet, wobei 40 g neutralen Oeles gewonnen wurden. Durch zweimalige Fractionirung im Vacuum wurden 23 g unter 11 mm Druck bei 164—166° (corr.), siedenden β -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureäthylesters erhalten, der grössten- theils bei 165—166° (corr.) übergang.

0.2175 g Oel: 0.4507 g CO₂, 0.1594 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₆. Ber. C 56.90, H 8.03.

Gef. » 56.47, » 8.16.

Eine Fraction von 140—160°, wie sie Auwers bei seinem Versuch erhielt, ist nicht beobachtet worden; die innerhalb dieser Grenzen siedenden Antheile waren sehr unbedeutend, dagegen resultirte eine höher siedende Fraction, aus welcher nach dreimaliger Fractionirung 2 g von 204—207° (corr., unter 9 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedender Flüssigkeit gewonnen wurden.

0.3062 g Oel: 0.6636 g CO₂, 0.2145 g H₂O.

C₁₉H₃₂O₈. Ber. C 58.77, H 8.24.

Gef. » 59.11, » 7.80.

Die geringe Menge und die Thatsache, dass die Flüssigkeit nicht unzersetzt siedete, machten es unmöglich, diese Verbindung im reinen Zustand zu erhalten; es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass sie durch Addition des entstandenen Natrium- β -methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricar-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2888.

bonsäureesters an Crotonsäureester entstanden ist, und eine Verbindung von der Constitution eines β, δ -Dimethylpentan- $\alpha\gamma\epsilon$ -tetracarbonsäureäthylesters darstellt.

Methylierung des β -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureäthylesters.

β -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester lässt sich vermittelt seines Natriumderivates leicht methylieren; am besten arbeitet man in ätherischer Lösung. Die Einwirkung von Methyljodid auf das leicht lösliche Natriumderivat geht schon in der Kälte vor sich; zur Vollendung der Reaction wurde das Product 5 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt; der Rohr-Inhalt wurde dann wie oben weiter verarbeitet. Beim Fractioniren des neutralen Oels unter 11 mm Druck ging wenig von $153 - 165^\circ$ über, der Hauptantheil von $165 - 169^\circ$; nach zweimaliger Umfractionirung wurde eine gute Ausbeute von einer bei $166 - 167^\circ$ (corr.) unter 10 mm Druck constant siedenden Flüssigkeit gewonnen.

0.2005 g Oel: 0.4281 g CO_2 , 0.1520 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 58.33, H 8.33.

Gef. » 58.23, • 8.44.

Vom theoretischen Standpunkte aus sollte man erwarten, dass durch Einwirkung des Natriums auf β -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester zunächst der Wasserstoff des mit den zwei Carboxäthylen verbundenen Methins ersetzt würde, und durch Einwirkung von Methyljodid sollte derselbe β -Methylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester gebildet werden wie bei der Addition von Methylmalonsäureester zu Crotonsäureester. Siedepunktsbestimmungen der beiden Verbindungen zeigten indessen, dass Ersterer unter gleichen Umständen etwa 6° höher als letzterer Körper siedet. Ein weiterer Beweis, dass es sich um verschiedene Körper handelt, ergab sich aus dem Verhalten des zuletzt dargestellten Isomeren gegen Natrium. Als dieses in absolutem Aether gelöst und mit dem äquivalenten Gewicht Natriumdraht behandelt wurde, fand allerdings sofort eine Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung statt, dieselbe war aber träge; nach etwa einer halben Stunde fand plötzlich eine energische Reaction statt, indem der Aether aufsiedete und das Metall in kurzer Zeit verschwand. Dieses Verhalten steht in starkem Contrast zu der sofortigen lebhaften und später langsamen Einwirkung bei dem isomeren Ester. Die ätherische Lösung des Natriumderivates wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid versetzt, wobei schon in der Kälte eine Einwirkung stattfand, zu deren Vollendung das Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wurde. Nach der Verarbeitung ging fast die Hälfte des entstandenen Productes bei $83 - 90^\circ$ unter 10 mm Druck über; unter gewöhnlichem Druck siedete die

Substanz bei 186–200° und beim Fractioniren wurde ein Gemisch von wenig Mono- mit viel Di-Methylmalonsäureestern isolirt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die energische Einwirkung des Natriums von einem theilweisen Abbau des Esters zu Natriummalonsäureester und Crotonsäureester begleitet worden ist. Nebenbei fand wohl auch die Bildung des normalen Natriumderivates statt, da eine höhere Fraction, unter 10 mm Druck bei 162–170° siedend, erhalten wurde, die noch nicht untersucht worden ist¹⁾.

Methylierung des Propantricarbonsäureesters.

Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester, dargestellt durch Behandlung von Aethenyltricarbonsäureester mit Natriumäthylat und Methyljodid, wird in einer absolut ätherischen Lösung von Natrium nur sehr langsam angegriffen, und selbst beim längeren Stehen in der Kälte ist nur wenig vom Metall verschwunden. Bei Anwendung von 1 g Natrium bedurfte es zwölfstündigen Kochens der ätherischen Lösung, bis das Metall verbraucht war. Die ätherische Lösung wurde mit Methyljodid mehrere Stunden auf 100° erhitzt und lieferte eine Flüssigkeit, von der etwa die Hälfte von 272–282° siedete. Da keine Aussicht vorhanden war, ein constant siedendes Oel zu gewinnen, wurde dieser Antheil durch 20-stündiges Kochen mit Salzsäure verseift. Aus dem Product konnte mit Leichtigkeit die in Wasser schwer lösliche, fumaroide *synm.*-Dimethylbernsteinsäure isolirt werden, welche bei 193–195° schmolz.

0.1391 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

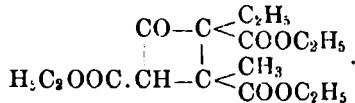
C₆H₁₀O₄. Ber. C 49.31, H 6.85.

Gef. » 48.88, » 7.38.

Durch diese Resultate ist die Entstehung eines Natriumderivates aus Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester sehr wahrscheinlich gemacht worden; es ist aber hervorzuheben, dass das Verhältniss der entstandenen Dimethylbernsteinsäure zum angewendeten Ester nur gering ist und die Einwirkung des Natriums in der Hitze jedenfalls von complicirterer Natur ist, da etwa die Hälfte des methylylirten Productes niedriger als die Muttersubstanz siedete. Der wichtigste Punkt des Versuches ist aber der, dass zwischen der Leichtigkeit der Einführung von Natrium in Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester und in β -Methylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester ein Unterschied zu Gunsten der letzteren Verbindung existirt, wie dies kaum frappanter gedacht werden könnte.

¹⁾ Diese Erscheinung wird weiter verfolgt. Ein ähnliches Verhalten wurde beobachtet bei dem Versuche, β -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester zu äthyliren, indem Diäthylmalonester neben höher siedenden Producten erhalten wurde. Es handelt sich in diesen Fällen darum, ob nicht das Metall Methin-, sondern Methylen-Wasserstoff zunächst substituirt hat.

Methyl-äthyl-ketotetramethylen-tricarbonsäureäthylester,



Es ist oben nachgewiesen worden, dass die Addition von Natrium-äthylmalonsäureester an Fumarsäureester zu stark sauren Producten in beträchtlichen Mengen führt, deren Untersuchung durch Zersetzlichkeit derselben beim Destilliren erschwert wurde. Da im Allgemeinen die Einführung von Methyl (an die Stelle von Wasserstoff) in einer Verbindung die Beständigkeit in der Hitze erhöht, so wurde das Verhalten von Natriumäthylmalonsäureester gegen Citraconsäureester unter gleichen Bedingungen untersucht.

Die Analogie mit vorhandenen Angaben über das Verhalten von Natriummalonsäureester zu Citraconsäureester liess die Bildung von β -Methylpentan- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester erwarten; es ist aber, trotz mehrfacher Abänderung der Bedingungen, nicht gelungen, jenen Körper auf diese Weise darzustellen. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Natriumäthylmalonsäureester mit Citraconsäureester im äquivalenten Verhältniss, so findet schwache Erwärmung statt, indem die Lösung eine dunkelrothe Farbe mit schwach grünlicher Fluorescenz annimmt. Nach zwei Tagen wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt und das Gemisch mit Aether ausgezogen; die Auszüge wurden zuerst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser extrahirt. Bei einem Versuche mit 36 g Citraconsäureester wog das erhaltene, neutrale Oel nur 9 g, und beim Destilliren im Vacuum zeigte sich, dass dasselbe bis auf 1.5 g aus unverändertem Aethylmalonsäureester und Citraconsäureester bestand. Beim Fractioniren des Rückstandes fand nicht unbedeutende Zersetzung statt, indem eine geringe Menge eines dicklichen Oels bei 260—270°, unter 34 mm Druck, überging. Dieser Siedepunkt liegt entschieden zu hoch für das normale Additionsproduct, und es gelang nicht, aus Rückständen, wobei mehrere hunderte Gramm Citraconsäureester in Anwendung kamen, ein reines Product zu isoliren. Erhitzte man die obige, alkoholische Lösung vor der Verarbeitung längere Zeit auf dem Wasserbade, so wurde kein besseres Resultat erzielt, selbst das Zusammenbringen von Natriumäthylmalonsäureester und Citraconsäureester, in Gegenwart von absolutem Aether, führte weder in der Kälte, noch beim Erwärmen des Gemisches zum Ziel. In diesen Fällen bestand die geringe Menge des erhaltenen neutralen Oels ebenfalls zum grössten Theil aus den unveränderten Estern, und aus der geringen Menge des höher siedenden Products konnte keine fassbare Verbindung gewonnen werden.

Wenn das normale Additionsproduct jedenfalls nicht mehr als spurenweise auftritt, so entstehen Derivate von saurer Natur in guter

Ausbeute. Zur Verarbeitung derselben wurde Kohlendioxyd längere Zeit durch die verdünnte, alkoholische Lösung, welche vorher mit Aether ausgeschüttelt war, geleitet und dann die Lösung sammt der gelblich-röthlichen, öligen Fällung mehrmals mit Aether extrahirt. Bei dem obigen Versuche mit 36 g Citraconsäureester wurden 32.5 g eines Oels erhalten, welches im Vacuum fractionirt wurde. Unter 17 mm Druck ging der erste Tropfen bei 208° über und von 208—210° (corr.) wurden 28 g eines farblosen Oels gewonnen, indem 3 g eines halbfüssigen Products zurückblieben, welches beim weiteren Erhitzen sich stark zersetzte. Beim Fractioniren des Hauptproducts ging, bis auf 1 g, Alles bei 208—209° (16 mm Druck) über, indem am Anfang und gegen Ende der Operation eine geringe Zersetzung bemerkbar war und ein geringer, halbester Rückstand im Kolben zurückblieb.

0.2654 g Oel: 0.5693 g CO₂, 0.1776 g H₂O. — 0.3407 g Oel: 0.7319 g CO₂, 0.2235 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₇. Ber. C 58.53, H 7.32.
Gef. » 58.51, 58.57, » 7.45, 7.35.

Das analysirte Oel wurde nochmals fractionirt und ging fast vollständig bei 204—205° (corr.), unter 13 mm Druck, über.

0.1985 g Oel: 0.4258 g CO₂, 0.1316 g H₂O.
Gef. C 58.49, H 7.39.

Der Methyläthylketotetramethylentricarbonsäureester ist etwas löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Von Alkalien und Natriumcarbonatlösung wird er in der Kälte aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. Die Existenz einer Carbonylgruppe in diesem Körper ist durch die Bildung von stickstoffhaltigen Producten bei der Behandlung desselben mit Hydroxylamin, Phenylhydrazinacetat und Semicarbazidacetat bewiesen; dieselben sind aber nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden, da sie leicht lösliche, nicht destillirbare Oele bilden, die nicht in festen Zustand überführbar waren.

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin und die Substanz wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, die Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde mit Aether ausgezogen, die Auszüge zweimal mit wenig Wasser extrahirt und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers das dicke, stickstoffhaltige Oel bei 50° im Vacuum getrocknet.

0.2390 g Sbst.: 0.5029 g CO₂, 0.1617 g H₂O.
C₁₆H₂₄O₆:N.OH. Ber. C 55.97, H 7.26.
Gef. » 57.38, » 7.53.

Eine Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig wurde mit dem Oel versetzt, nach 3 Stdn. in Wasser gegossen und das Gemisch mit Aether ausgezogen. Die Auszüge wurden nach einander mit sehr verdünnter Essigsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und mehrmals wieder mit Wasser extrahirt; sie hinterliessen ein schweres, bräunliches Oel, welches selbst nach längerem

Verweilen bei niedriger Temperatur nicht fest wurde. Zur Analyse wurde das Oel im Vacuum getrocknet.

0.4105 g Oel: 26.6 ccm N (23°, 766 mm).

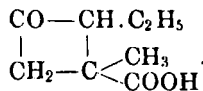
$C_{22}H_{30}O_6N_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 7.3.

Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in sehr concentrirter, wässriger Lösung wurden mit dem Ester und dann mit genügend Alkohol bis zur Lösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Lösung im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mehrmals mit wenig Wasser ausgezogen und lieferten ein halbfestes, gelbliches Oel, das im Vacuum getrocknet wurde.

0.1700 g Sbst.: 15.4 ccm N (22°, 770 mm).

$C_{17}H_{27}O_7N_3$. Ber. N 10.9. Gef. N 10.4.

Methyl-äthyl-ketotetramethylen-carbonsäure,



Während die Ester mehrbasischer Säuren durch verdünnte Salzsäure langsam verseift werden, ist diese Zersetzung mit dem Ester $C_{16}H_{34}O_7$ nach kurzer Zeit vollendet. Erhitzt man die Substanz mit dem zweifachen Volumen eines Gemisches concentrirter Salzsäure und Wasser in einem Kolben mit Luftrohr, so findet sofort eine lebhafte Kohlendioxydentwicklung statt und das Oel ist nach 2–3 Stunden verschwunden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, wieder eingedampft und die Operation wiederholt, bis die Salzsäure verjagt war. Das dickliche Oel schied nach einiger Zeit, schneller beim Reiben, Krystalle ab und wurde zuletzt zu einer festen Masse, die von 20–50° schmolz und aus einem Gemische alloisomerer Substanzen bestand. Zur Trennung derselben wurde der Krystallkuchen in wenig kochendem Wasser gelöst und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Oel mit einem Glasstab gerieben, wobei es meistens in kurzer Zeit fest wurde. Dieser Niederschlag erweichte etwas bei 68° und schmolz bei 70–72°; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wurde der Schmelzpunkt auf 72–74° erhöht. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum bei 50° getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.3560 g CO_2 , 0.1122 g H_2O . — 0.1259 g Sbst.: 0.2840 g CO_2 , 0.0892 g H_2O .

$C_8H_{12}O_3$. Ber. C 61.54, H 7.69.

Gef. » 61.52, 61.53, » 7.92, 7.88.

Man erhält die Methyläthylketotetramethylen-carbonsäure in gut ausgebildeten Krystallen durch Eindunsten der kalten, gesättigten, wässrigen Lösung im Vacuum, wobei sich die Säure als ziemlich grosse, farblose Rhomben, deren schiefer Winkel abgestumpft sind, absetzt. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser

ziemlich löslich und werden von kaltem Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Die Substanz ist eine ziemlich starke Säure, deren Salze fast alle in Wasser leicht löslich sind. Eine mässig concentrirte Lösung des Natriumsalzes gab keine Fällung mit Lösungen von Calcium-, Strontium-, Baryum-, Zink-, Magnesium-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilber-Chlorid. Mit Chlorblei entstand eine geringe weisse Fällung, die im Ueberschuss des Reagenses sich löste, mit Eisenchlorid ein bräunliches Oel, das ebenfalls durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in Lösung ging. Die embasische Natur der Säure ging aus folgender Titrirung hervor:

0.1753 g Säure verbrauchten 11 ccm Natronlauge, die 0.04475 g NaOH enthielten: berechnet 11.05 ccm.

Das Silbersalz erhält man als kleine, weisse Nadeln, die meistens sternförmige Gruppen bilden. Dasselbe ist mässig löslich in kaltem Wasser, kann unverändert aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und ist am Licht ziemlich beständig. Es enthält kein Krystallwasser:

0.2383 g Sbst.: 0.1294 g AgCl.

$C_8H_{11}O_3Ag$. Ber. Ag 41.0. Gef. Ag 40.8.

In dieser Säure lässt sich die Gegenwart von Carbonyl durch die gewöhnlichen Reagentien mit Leichtigkeit nachweisen. Versetzt man eine Lösung derselben mit wässrigem Phenylhydrazinacetat, so entsteht nach wenigen Augenblicken das schwerlösliche krystallinische Hydrazon. Analysirt wurde nur das Semicarbazon, welches aus der wässrigen Lösung der Substanz und Semicarbazidacetat fast sofort als kleine, weisse, sphärische Gruppen, aus welchen mikroskopische Nadeln hervorragen, sich ausscheidet. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem, bedeutend löslicher in heissem Wasser; nach zweimaliger Umkrystallisation schmolz es unter Zersetzung bei 193–194°. Durch langsame Krystallisation aus Wasser bildeten sich runde Gruppen von prismatischen Nadeln.

0.1612 g Sbst.: 0.3010 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 50.70, H 7.00.

Gef. » 50.92, » 7.20.

Allo-Methyl-äthyl-ketotetramethylen-carbonsäure.

Die wässrigen Mutterlauge der Säure $C_8H_{12}O_2$ enthalten neben diesem Körper eine isomere Substanz, die sich von ersterem nur schwierig trennen lässt. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und das erhaltene Oel auf 0° abgekühlt, indem von Zeit zu Zeit die Seiten des Gefässes mit einem Glasstab gerieben wurden. Der halb feste Niederschlag wurde bei vermindertem Druck durch einen mit Eis abgekühlten Trichter abfiltrirt und das

Filtrat in eine Kältemischung gestellt, wobei es zum grössten Theil erstarrte. Wieder auf den durch Eis abgekühlten Trichter gebracht und abgesaugt, verflüssigte es sich zum grösseren Theil, indem wenig von der höher schmelzenden Substanz zurückblieb, und durch Wiederholung der Operation gelang es nur noch, eine Spur derselben auszuschcheiden. Das ölige Filtrat wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und die farblose Lösung im Vacuum eingedampft, wobei sich die Substanz als ein beim Stehen erstarrendes Oel ausschied. Nach längerem Trocknen im Vacuum schmolz die krystallinische Verbindung bei 37—39°, fing jedoch schon einige Grade unter dieser Temperatur an zusammenzusintern. Durch Auflösen in Wasser und Einengen im Vacuum schied sich die Substanz nur als Oel ab, während durch gleiche Behandlung aus dem zwischen 3—6° schmelzenden Gemische, wie es durch Abkühlen erhalten worden war, sich stets der bei 72° schmelzende Körper zum Theil zunächst ausschied. Umkrystallisiren erhöhte nicht den Schmelzpunkt. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und eine ausgesprochene Säure. In dem Verhalten ihres Natriumsalzes gegen anorganische Metallsalze ist die Säure von dem oben beschriebenen Salz der Isomeren nicht zu unterscheiden.

Für die Analyse wurde sie im Vacuum getrocknet.

0.1824 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1287 g H₂O.

C₈H₁₂O₃. Ber. C 61.54, H 7.69.

Gef. » 61.37, » 7.85.

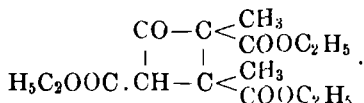
In wässriger Lösung mit Semicarbazidacetat zusammen gebracht, lässt die Säure sofort das Semicarbazon entstehen, welches zum grössten Theil kleine, weisse, runde Gruppen, aus welchen mikroskopische Nadeln hervorragen, mitunter auch grössere Gruppen von gut ausgebildeten, abgestumpften Prismen darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°, doch sintern die Krystalle schon etwas unter dieser Temperatur zusammen.

0.1561 g Sbst.: 29 ccm N (27°, 758 mm).

C₉H₁₅O₃N₃. Ber. N 19.7. Gef. N 20.4.

Die bei 39° schmelzende Ketosäure kann man unter gewöhnlichem Drucke nicht ohne geringe Zersetzung destilliren; dagegen geht sie unter 15 mm Druck von 180—182° als farbloses, unzersetztes siedendes Oel über, das aber beim Stehen fest wird und von 35—53° schmilzt. Beim Auflösen der destillirten Substanz in Wasser, Einengen im Vacuum und Wiederholung der Operation mit dem sich ausscheidenden, festen Theile kann man die bei 72° schmelzende Verbindung in beträchtlichen Mengen gewinnen; es hat sich daher beim Destilliren die niedrig schmelzende Verbindung zum Theil in die höher schmelzende, alloisomere Säure verwandelt.

Dimethyl-ketotetramethylen-tricarbonensäureäthylester,



Das Verhalten des Natriummethylmalonsäureesters gegen Citraconsäureester in alkoholischer Lösung war dem beschriebenen Versuche mit Aethylmalonsäureester analog, indem die Lösung sich erwärmte und röthlich wurde. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Product, wie oben bei dem homologen Ester beschrieben ist, weiter behandelt und das durch Kohlendioxyd als Hauptproduct entstehende Oel im Vacuum fractionirt. Es gelang leicht, den farblosen, bei 207—208° (corr.) unter 20 mm Druck siedenden Dimethylketotetramethylen-tricarbonensäureäthylester zu isoliren.

0.2773 g Subst.: 0.5830 CO₂, 0.1800 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₇. Ber. C 57.32, H 7.00.

Gef. » 57.33, » 7.22.

Dimethyl-ketotetramethylen-carbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\dot{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$

Wie der homologe Ester wird auch diese Verbindung beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht verseift, indem nach 2 Stdn. die Zersetzung vollendet ist. Arbeitete man wie oben weiter, so erhielt man ein dickes Oel, das im Eisschrank zum Theil krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einer porösen Platte schmolz der Körper von 25—54°. Offenbar hat sich in diesem Fall auch ein Gemisch alloisomerer Verbindungen gebildet. Von einer Trennung derselben wurde abgesehen und das Product im Vacuum destillirt, wobei die ganze Menge bei 187° (corr.), unter 25 mm Druck, überging. Beim Stehen erstarrte das Oel zum grössten Theil, und nach dem Absaugen des Productes auf einem Porzellanteller schmolz dasselbe bei 50—53°; zweimalige Krystallisation aus sehr wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf 56—59°, obwohl schon bei 52° ein geringes Zusammenfallen beobachtet wurde. Die Substanz bildet dicke, weisse Prismen mit Domen; sie ist in Wasser leicht löslich und eine ziemlich starke Säure.

0.1471 g Subst.: 0.3162 g CO₂, 0.0989 g H₂O.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59.15, H 7.00.

Gef. » 58.62, » 7.48.

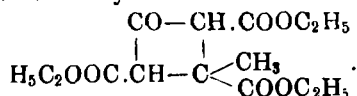
Mit einer wässrigen Semicarbazidacetatlösung behandelt, liefert sie nach kurzer Zeit eine weisse Fällung, die aus runden Gruppen besteht. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man kleine, flache Prismen mit schräg abgestumpften Enden, die nach abermaliger Umkrystallisation bei 195—196° constant schmelzen; dieselben fangen

aber schon bei 180° an, etwas zusammenzusintern. Das Semicarbazon ist wenig löslich in kaltem, bedeutend löslicher in heissem Wasser.

0.1571 g Sbst: 29.7 ccm N (26°, 762.5 mm).

C₅H₁₃O₃N₃. Ber. N 21.1. Gef. N 21.1.

Methyl-ketotetramethylentricarbonsäuretriäthylester,



Das Verhalten von Natriummalonsäureester gegen Citraconsäureester wurde von Schulthess und mir¹⁾ durch Stehenlassen des festen Natriumderivates mit dem Ester in Gegenwart von absolutem Aether untersucht und die Bildung des normalen Additionsproductes nachgewiesen. Es wurde jetzt, in Abänderung der früher angegebenen Methode²⁾, die Operation in alkoholischer Lösung vorgenommen, da hierdurch die Entstehung von Nebenproducten, die besonders bei Anwendung der ungesättigten, zweibasischen Ester sehr reichlich auftreten können, zum grössten Theil vermieden wird. Auwers, Köbner und v. Meyenburg³⁾ haben den Versuch in alkoholischer Lösung ausgeführt; nach mehrstündigem Digeriren und Ansäuern vor der Extraction mit Aether gewannen sie ein durch Salzsäure leicht verseifbares Oel. Nach den vorliegenden Erfahrungen konnte ein solches Verfahren nicht zu einem einheitlichen Körper führen, und es wird unten nachgewiesen werden, dass diese Chemiker in der That mit einem Gemisch gearbeitet haben, das kaum mehr als einige Procenté des normalen Additionsproductes enthielt.

Dieselbe Reaction wurde auch von Ruhemann und Cunnington⁴⁾ nach einem modificirten Verfahren untersucht, indem ein Gemisch der Ester mit verhältnissmässig wenig Natriumäthylat auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Da diese Chemiker ebenfalls vor der Aetherextraction angesäuert haben, so arbeiteten auch sie mit einem Gemisch, obwohl die Nebenproducte nach diesem Verfahren mehr zurücktreten.

Zu 3.7 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden 26 g Malonsäure- und dann 30 g Citraconsäure-Ester gegeben. Nachdem der Natriummalonsäureester zum grössten Theil in Lösung übergegangen war, trat Erwärmung ein, und nach 20 Minuten stieg die Temperatur von 25° auf 58°, um dann rasch wieder zu fallen. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann orange und wurde nun 4 Stunden auf

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 55.

²⁾ Michael, daselbst [2] 35, 449.

³⁾ Diese Berichte 24, 2894.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 1011.

dem Wasserbade erhitzt, worauf sie rothgelb wurde. Dann wurde das Product in viel Wasser gegossen, das Gemisch mehrmals mit Aether ausgezogen, die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals extrahirt. Der letzte Auszug lieferte 35 g eines schwach gelblichen Oeles; beim Versuch, eine Probe desselben im Vacuum zu destilliren, fand so starke Zersetzung statt, dass der Rest in Alkali gelöst und Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung hindurchgeleitet wurde. Beim Fractioniren des schwach gelblichen Oeles fand wieder Zersetzung statt, aber in weit geringerem Verhältniss wie vorher, und es gelang leicht, eine farblose Flüssigkeit, die bei 217–219° (corr.) unter 20 mm Druck siedete, zu isoliren.

0.1600 g Oel: 0.3288 g CO₂, 0.0993 g H₂O. — 0.2021 g Oel: 0.4139 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₇. Ber. C 56.00, H 6.67.

Gef. » 56.04, 55.85, » 6.89, 6.73.

Die analysirte Probe des Methylketotetramethylentricarbonsäureesters ging bei abermaliger Destillation zum grössten Theile bei 213–214° (corr.) unter 17 mm Druck über und hinterliess nur einen geringen Rückstand.

0.2046 g Oel: 0.4187 g CO₂, 0.1245 g H₂O.

Gef. C 55.82, H 6.77.

Methyl-ketotetramethylen-carbonsäure, $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{C} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$.

Es hat sich also aus Natriummalonsäureester, gerade wie aus dem homologen Aethylderivat, und Citraconsäureester nicht das normale Additionsproduct, sondern ein Ketotetramethylenderivat gebildet, und durch Zersetzung desselben mit Salzsäure war die Entstehung einer Ketonsäure zu erwarten. Diese Reaction ist schon nach einstündigem Erhitzen vollendet; anstatt aber die Salzsäure auf dem Wasserbade zu verjagen, war es in diesem Falle vortheilhafter, die Operation im Vacuum bei etwa 50° vorzunehmen, da sonst ein stark gefärbtes Product erhalten wird. Beim Stehen scheiden sich grosse, dem Salmiak ähnliche, Krystallgruppen ab, die von 58–62° schmelzen, und nach zweimaliger Umkrystallisation aus sehr wenig Wasser constant bei 62–64° flüssig werden, obwohl sie schon einige Grade niedriger zusammensintern. Die Bildung einer alloisomeren Substanz wurde in diesem Fall nicht beobachtet¹⁾. Die Methylketotetramethylen-carbonsäure ist eine starke Säure, die im kalten Wasser sehr löslich ist.

0.1542 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₆H₈O₃. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.45, » 6.53.

¹⁾ Dieses Ergebniss stimmt offenbar mit der Theorie überein.

In wässriger Lösung bildete sich mit Semicarbazidacetat nach einigen Augenblicken ein reichlicher Niederschlag, welcher aus kleinen schiff förmigen Krystallen bestand und bei 192—193° constant schmolz. Das Semicarbazon ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser weit mehr löslich.

0,1660 g¹ Sbst.: 34,6 ccm N (28°, 765 mm).

$C_7H_{14}O_3N_3$. Ber. N 22,7. Gef. N 23,1.

β-Methylpropan-*αβγγ*-tetracarbonsäuretetraäthylester.

Die vor dem Ansäuern erhaltenen, ersten, ätherischen Auszüge von obigem Versuche mit 26 g Malonsäure- und 30 g Citraconsäure-Ester lieferten 9,8 g¹ eines Oels, welches im Vacuum fractionirt wurde, und von welchem der unter 33 mm Druck zwischen 212—245° siedende Antheil 4 g wog. Beim Umfractioniren wurden 2 g zwischen 211—217°, unter 22 mm Druck, siedendes Oel gewonnen, welches unzweifelhaft zum grössten Theil aus dem normalen Additionsproduct bestand. Eine grössere Ausbeute an diesem neutralen Ester wurde durch viertägiges Stehenlassen von alkoholischem Natriummalonsäure- und Citraconsäure-Ester bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Aus 20 g Malonsäureester wurden 6 g Oel von 219—220° (corr.), unter 20 mm Druck, und 2 g von 218—223°¹ siedend erhalten; es ist aber hervorzuheben, dass dieser Siedepunkt höher liegt als der des Productes, welches aus festem Natriummalonsäureester erhalten wird. Unter diesen Bedingungen ist aber die Bildung des Ketoderivates bedeutend ungünstiger, während verhältnissmässig mehr von der nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch Mineralsäuren fällbaren, schweren Flüssigkeit sich bildet. Die letztere Verbindung ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. Beim Versuch, dieselbe im Vacuum zu fractioniren, fand so bedeutende Zersetzung statt, dass eine reine Verbindung nicht isolirt werden konnte. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure führt sofort zu reichlicher Kohlensäureentwicklung; es scheint daher, als ob die Flüssigkeit Verseifungsproducte enthielte.

Zur Darstellung des normalen Additionsproductes von Natriummalonsäure- zu Citraconsäure-Ester eignet sich am besten die früher angegebene Methode¹). Man lässt das Gemisch 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhält eine im reflectirten Licht grünliche und im durchfallenden Licht röthliche, klare Lösung, die mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt wird. Beim Fractioniren der ätherischen Lösung wird ungefähr das gleiche Gewicht des angewandten Citraconsäure-Esters an farblosen, bei 199—199,5° (corr.), unter 11 mm Druck, siedendem *β*-Methylpropan-*αβγγ*-tetracarbonsäureester gewonnen. Eine Probe dieses Esters wurde durch Kochen mit ver-

¹) Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 57.

dünnter Salzsäure verseift. Diese Operation geht nicht schnell, wie Auwers bei seinem nur wenig Ester enthaltenden Product angiebt, sondern sehr langsam. Das erhaltene Oel erstarrte zum grösseren Theil nach wochenlangem Stehen zu kleinen schiff förmigen Krystallen, die nach dem Trocknen auf einer porösen Platte bei 163—167° schmolzen. Durch einmalige Krystallisation aus wenig Wasser wurde diese β -Methyltricarballylsäure in Form grosser, weisser, meistens rundlicher Krystallgruppen erhalten, die bei 168—173° schmolzen, obwohl sie schon bei 165° etwas zusammenfielen. Es lag nicht genügend Material vor, um eine reine Verbindung darzustellen: es ist aber sicher, dass der Schmelzpunkt nicht unbedeutend höher als 164° ist, wie Auwers für seine Säure anführt.

β -Methyl-Pentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester.

Oben ist bewiesen worden, dass der β -Methylpentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester, durch Addition von Natriumäthylmalonsäureester an Citraconsäureester sich nicht darstellen lässt; man kann den Körper durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine absolut ätherische Lösung von Natrium- β -Methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester leicht gewinnen. Nach vierstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wurde das Product in Wasser gegossen, mit Aether ausgezogen und die Auszüge fractionirt. Der Hauptantheil ging bei 205—207° unter 13 mm Druck über und — abermals fractionirt — als ein farbloses, ohne Zersetzung bei 199—200° (corr.) unter 10 mm Druck siedendes Oel.

0.1849 g Oel: 0.3892 g CO₂, 0.1354 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₈. Ber. C 57.75, H 8.02.

Gef. » 57.66, » 8.20.

Der Ester wurde langsam, unter Kohlendioxidentwicklung von Salzsäure zersetzt, aber das erhaltene Oel erstarrte selbst nicht nach längerem Stehen. Im Besitz dieser Verbindung konnte die nahe liegende Frage experimentell untersucht werden, ob dieselbe, in Gestalt ihres Natriumderivates, als erstes Product bei der Addition von Natriumäthylmalonsäure- zu Citraconsäure-Ester entsteht, und dann einer Alkoholcondensation unterliegt.

Beim Zufügen des Esters zu einer Lösung des Aequivalentgewichtes Natrium in absolutem Alkohol wird die Lösung sofort grünlich. Nach drei Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur, wurde die Lösung im Vacuum eingetrocknet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässrige alkalische Lösung, nach mehrmaligem Ausziehen mit Aether, mit Kohlendioxyd gefällt. Beim Fractioniren des gefällten Oeles ging ein farbloses Oel bei 216—219°, unter 25 mm Druck, über; es wurde aber von der Reindarstellung desselben abgesehen und das Destillat direct mit verdünnter, kochender Salzsäure verseift. Man er-

hielt ein Gemisch von zwei Substanzen, aus welchem durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser die früher beschriebene, bei 72° schmelzende Verbindung isolirt wurde. Durch Behandlung derselben mit Semicarbazidacetat entstand ferner das bei 193—194° schmelzende Semicarbazon der Methyläthylketotetramethylencarbonsäure, welches analysirt wurde.

0.1664 g Subst.: 33,6 ccm N (28°, 758 mm).

$C_{11}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 22.4. Gef. N 22.1.

Auf ähnliche Weise wurde bewiesen, dass aus β -Methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester und alkoholischem Natriumäthylat das Ketocondensationsproduct $C_{14}H_{20}O_7$ gebildet wird; es kann somit kein Zweifel bestehen, dass die erste Einwirkung der angewandten Natriumderivate auf Citraconsäureester durch die Entstehung der normalen Additionsproducte charakterisirt ist.

Natriummalonsäureester und Fumarsäureester.

Eine Versuchsreihe, die Eintrittsstelle des Natriums beim Einführen desselben in Pentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester zu ermitteln, durch Einwirkung von Methyljodid und Nachweis der chemischen Verschiedenheit des entstehenden Productes von der Verbindung aus Natrium- β -methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester und Aethyljodid misslang, da man das Verseifungsproduct des letzteren Esters nicht als festen Körper gewinnen konnte; es gelangen aber die Versuche mit den entsprechenden Methylderivaten.

Zu einer Lösung von 3.8 g Natrium in 45 g absolutem Alkohol wurden 28.7 g Methylmalonsäureester gegeben, wobei nur sehr geringe Erwärmung bemerkbar war. Beim Zusatz von 28.7 g Fumarsäureester stieg die Temperatur rasch von 23° auf 63° — eine grössere Temperaturerhöhung als bei dem entsprechenden und vergleichbaren Versuche mit Aethylmalonester, wie dies theoretisch auch zu erwarten war. Die Lösung nahm eine tief kirschrothe Farbe mit einer schwachen röthlich-grünen Fluorescenz an; dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vermehrte etwas die rothe Farbe, nicht aber die grünliche Fluorescenz. Die letztere Erscheinung steht in keiner Beziehung zu der Bildung des normalen Additionsproductes, wie dies Auwers bei diesen und analogen Versuchen angenommen hat. Nach zweimaliger Fractionirung (unter 20 mm Druck) des 44 g wiegenden neutralen Theiles wurden 9 g zwischen 203—206° und 30 g von 206—207.5° siedenden, farblosen Butan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureesters ge-

¹⁾ Dieser Versuch wurde schon von Auwers (diese Berichte 24, 2891) angestellt; derselbe wird aber hier beschrieben, da dieser Chemiker bei allen seinen Versuchen die sauren und neutralen Theile zusammen fractionirte und daher nur unreine Producte untersuchte.

wonnen. Letztere Fraction siedete unter gleichem Druck grösstentheils bei 206.5—207° (corr.).

0.1921 g Subst.: 0.3896 g CO, 0.1324 g H₂O.

C₁₆H₂₆O₈. Ber. C 55.49, H 7.51.

Gef. » 55.31, » 7.66.

Das Verhältniss vom sauren zum neutralen Theile wird bedeutend grösser, wenn man Aethyl- anstatt Methyl-Malonsäureester bei diesen Additionen anwendet. Im ersten Fall wurden etwa 60, im letzten nur 25 pCt. des angewandten, substituirten Malonsäureesters erhalten. Ein Versuch, durch Destillation des sauren Antheils im Vacuum, vor der Trennung mittels Kohlendioxyds, eine einheitliche Verbindung daraus zu isoliren, führte zu keinem Resultate.

β-Methyltricarballylsäure.

Nach Auwers¹⁾ führt die Verseifung dieses Butan-αβγγ-tetracarbonsäureesters zu einem Gemisch von zwei stereomeren α-Methyltricarballylsäuren, von welchen die eine bei 180° und die andere, leichter lösliche, bei 134° schmilzt. Der Ester wird verhältnissmässig leicht durch ein Gemisch gleicher Theile Salzsäure²⁾ und Wasser verseift, denn die Operation war schon nach 8—10 Stunden vollendet; man dampfte die Lösung auf dem Wasserbade ein, nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf und wiederholte den Vorgang, bis der Rückstand erstarrte. Aus dem bei 206—207.5° siedenden Theil schmolz das abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Rohproduct bei 142—146° (erweichte schon bei 130°), und nach dreimaliger Krystallisation aus wenig Wasser wurde eine Säure erhalten, die bei 143—146° (Erweichung bei 138°) schmolz. Durch weitere Krystallisation änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Aus den verschiedenen Mutterlaugen gelang es auch nicht, ein anderes Product zu isoliren. Das Filtrat vom ersten Niederschlag erstarrte beim starken Einengen fast vollständig, und nach dem Absaugen schmolz das Product bei 138—140° (Erweichung bei 133°); zweimalige Krystallisation erhöhte der Schmelzpunkt auf 143—146°. Die letzte Mutterlauge gab eine von 128—130° (Erweichung bei 124°) schmelzende Substanz, die Menge derselben war aber zu gering, als dass man dieselbe hätte weiter verarbeiten können.

Die 8 g wiegende, von 203—206° siedende Fraction bestand, nach einer neuen Fractionirung, mehr als zur Hälfte aus über 206° (20 mm Druck) siedendem Oel. Nach der Verseifung konnte keine andere Säure, als die bei 143—146° schmelzende, daraus gewonnen

¹⁾ Diese Berichte 24, 2890.

²⁾ Bei den Verseifungsversuchen wurde eine reine Säure von 1.165 angewandt.

werden. Es blieb noch die Fraction von 140—203°; da dieselbe nur 0.5 g wog, wurde sie nicht verarbeitet. Es konnte daher aus dem neutralen Theil des Additionsproductes nach der Verseifung desselben nur eine Methyltricarballylsäure isolirt werden, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte; es soll aber hiermit nur behauptet werden, dass durch Verseifung des reinen Butantetracarbonylsäureesters keine andere Säure auf diese Weise gewonnen werden konnte. Die bei 143—146° schmelzende Säure wurde analysirt:

0.203 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0965 g H₂O.

C₇H₁₀O₆. Ber. C 44.21, H 5.26.

Gef. » 43.94, » 5.29.

Diese β -Methyltricarballylsäure bildet weisse Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Eine Titirung mit Aetznatron (1 ccm: 0.004068 g NaOH) zeigte, dass dieselbe dreibasisch ist: 0.1232 g Säure verbrauchten 18.8 ccm; berechnet 19.1 ccm.

α -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonylsäure-tetraäthylester.

Natriumdraht wirkte leicht auf eine ätherische Lösung des obigen Butantetracarbonylsäureesters ein, sodass die Lösung zum Kochen kam; da die Reaction gegen Ende der Einwirkung nachliess, bedurfte es jedoch zweier Stunden zur vollständigen Lösung des Metalls. Die Lösung wurde mit einem Ueberschuss von Methyljodid 6 Stunden auf 100° erhitzt und lieferte, nach zweimaliger Fractionirung im Vacuum, eine von 198—199°, unter 13 mm Druck, constant siedende Flüssigkeit.

0.2129 g Oel: 0.4390 g CO₂, 0.1495 g H₂O.

C₁₇H₂₈O₈. Ber. C 56.66, H 7.77.

Gef. » 56.23, » 7.81.

Auch auf eine ätherische Lösung dieses Esters wirkt Natrium ein, allerdings langsamer als auf die Muttersubstanz, unter Bildung eines löslichen Natriumderivates.

β -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonylsäure-tetraäthylester.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Natriumderivat des β -Methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonylsäureesters in ätherischer Lösung mit Methyljodid auf 100° erhitzt. Durch Fractionirung des Productes wurde der Ester als eine farblose, unter 13 mm Druck bei 202—203° (corr.) unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten.

0.2788 g Oel: 0.5778 g CO₂, 0.1945 g H₂O.

C₁₇H₂₈O₈. Ber. C 56.66, H 7.77.

Gef. » 56.53, » 7.76.

Auch dieser Ester wird von Natrium unter Bildung eines Natriumderivates angegriffen, obwohl die Reaction ziemlich träge ist. Beim Vergleich dieser, auf verschiedene Weise erhaltenen Ester zeigt es sich, dass dieselben nicht identisch sind, indem der Siedepunkt des

Letzteren, unter gleichen Bedingungen, um vier Grade höher als der des ersten Esters liegt. Zu demselben Schluss führte das Studium der Verseifungsproducte, obwohl die Eigenschaften der entstehenden Säuren einander sehr nahe liegen.

α -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -Tricarbonsäure.

Reiner α -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester bedurfte dreissigstündigen Kochens mit verdünnter Salzsäure zur vollständigen Verseifung, und der Rückstand erstarrte, nach dem völligen Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade, zu einem Krystallkuchen. Derselbe schmolz von $125-140^{\circ}$ (erweichte schon bei 100°); einmalige Krystallisation desselben aus wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf $152-157^{\circ}$, obwohl einige Krystalle nicht unter 180° schmolzen; erst nach sechsmaligem Umkrystallisiren erhielt man eine Säure, die bei 160° schon etwas erweichte und von $190-193^{\circ}$ schmolz, aber durch weitere Behandlung keine Aenderung erlitt. Diese α -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäure krystallisirt in kleinen, flachen, vierseitigen Prismen; sie enthielt wahrscheinlich noch etwas von dem gleichzeitig gebildeten, in Wasser bedeutend löslicheren Stereoisomeren.

0.1765 g Säure: 0.3045 g CO_2 , 0.0998 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 47.05, H 5.88.

Gef. » 47.07, » 6.28.

Eine Lösung des Natriumsalzes (25-proc.) gab keine Fällung mit Quecksilber-, Kobalt-, Nickel-Chlorid, Kupfer-, Zink- und Magnesium-Sulfat, mit wässrigen Lösungen (25-proc.) von Strontium- oder Baryum-Chlorid entstand in der Kälte ebenfalls kein Niederschlag; beim Anwärmen der Lösung setzten sich Krystallkörner ab, die sich bei der Reaction mit Strontium, nicht aber mit Baryum, beim Abkühlen wieder lösten. Mit Chlorcalcium (25-proc.) entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in der Wärme bedeutend vermehrt und beim Stehen zum Theil aufgelöst wird. Bleinitrat giebt eine wenig lösliche, aus kleinen, flachen Prismen mit krummen Enden bestehende Fällung.

β -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -Tricarbonsäure.

β -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester wird ebenfalls von heisser Salzsäure schwer verseift. Das Gemisch der Säuren erweichte bei 150° , schmolz zum Theil bei $155-157^{\circ}$ und der Rest bei $175-177^{\circ}$. Einmalige Krystallisation aus wenig Wasser erhöhte den Schmelzpunkt auf $176-182^{\circ}$ und Wiederholung der Operation auf $194-196^{\circ}$; schliesslich wurde der Schmelzpunkt bis auf $196-198^{\circ}$ (Erweichung 170°) gebracht.

0.2042 g Sbst.: 0.3531 g CO_2 , 0.1125 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 47.05, H 5.88.

Gef. » 47.16, » 6.13.

Die am schwersten lösliche der gebildeten $\alpha\beta$ -Dimethylpropan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäuren bildet kleine, flache, rechteckige Prismen, deren Ecken an der einen Seite abgestumpft sind. Eine 25-proc. Lösung des Natriumsalzes verhält sich fast genau wie oben bei der isomeren Säure beschrieben worden ist, nur das Calciumsalz ist etwas schwerer löslich, und das Bleisalz trat meistens in schiff förmigen Krystallen auf¹⁾.

Natrium und Zimmtsäureester.

Um die Annahme Claisen's zu prüfen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd und Essigester zunächst das Natriumderivat des Phenylmilchsäureesters sich bildet, und dass die Entstehung des Zimmtsäureesters auf eine Zersetzung des freigemachten Esters in letzteren Körper und Wasser bei der Destillation desselben beruht, wurde Claisen's treffliche Synthese wiederholt. Obwohl die Destillation einer Probe des erhaltenen Productes die Nichtbildung von Wasser bei dieser Operation genügend zeigte, wurde der Rest des Rohproductes in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte, nach Fractionirung derselben unter 10 mm Druck, mit alkoholischem Natron in der Kälte verseift. Da bei der Untersuchung des Verseifungsproductes des Oeles nur Zimmtsäure erhalten wurde, wurde die andere Hälfte, die bei der Verarbeitung nicht über 40° erwärmt wurde, direct in der Kälte verseift, wobei nicht Phenylmilchsäure, sondern auch nur Zimmtsäure gewonnen wurde. Es kann daher die obige Annahme wohl nicht richtig sein.

Es fragte sich nun, ob diese Synthese nicht durch die Fähigkeit des Zimmtsäureesters, ein Natriumderivat zu bilden, bedingt sei, und es wurde deshalb das Verhalten von Natrium gegen diesen Ester untersucht. Zu einer Lösung von 40 g Zimmtsäureester in 80 g absolutem Aether, in Eiswasser abgekühlt, wurden 4.2 g Natriumdraht gegeben. Nach kurzer Zeit war das Metall mit einer goldgelben Substanz überdeckt, welche sich in dem Aether mit gelber Farbe auflöste. Das Natrium verschwindet nur langsam; die Einwirkung wird begünstigt, wenn man das Metall von Zeit zu Zeit von einer braunen natriumhaltigen Kruste befreit. Während der Einwirkung fand keine Wasserstoffentwicklung statt. Nach einigen Tagen war das Natrium verbraucht; die Lösung wurde sammt dem braunen, amorphen Niederschlag in Wasser gegossen, das Gemisch mit Aether gut extrahirt und die Auszüge mit Natriumcarbonatlösung, dann mehrmals mit Wasser ausgezogen. Es wurde versucht, das Product im Vacuum zu fractioniren, wobei zuerst unveränderter Zimmtsäureester, dann von 205—210° (15—17 mm Druck) ein dickes gelbes Oel unter Zersetzung überging; wegen der Schwierig-

¹⁾ Die Salze dieser Säuren sollen genauer untersucht werden.

keit, eine reine Substanz zu gewinnen, wurde der Versuch vor der Hand nicht weiter geführt, aber der Verlauf dieser Reaction wurde durch das Studium desselben unter Anwendung eines ungesättigten Fettsäureesters höchst wahrscheinlich als auf Bildung eines zweifach polymerisirten Zimmtsäureesters beruhend charakterisirt.

Natrium und Crotonsäureester¹⁾.

Zur Darstellung des Crotonsäureesters wurden 50 g Säure, 100 g absoluter Alkohol und 5 g Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das kalte Product in etwa 1 L Wasser gegossen. Nach tüchtigem Durchschütteln wurde vom abgeschiedenen Oel getrennt und dasselbe viermal mit wenig Wasser gut ausgeschüttelt, wodurch es von Alkohol befreit wurde. Die wässrigen Auszüge, sammt dem Waschwasser, wurden so lange abdestillirt als bei der Verdünnung einer Probe des Destillates sich kein Crotonsäureester ausschied; es wurde nun das Destillat mit genügendem Wasser versetzt und wie oben verarbeitet. Man erhält 55 g Ester, welcher unter 771 mm Druck bei 139° (corr.) siedet. Eine Lösung von 40 g Ester in 60 g absolutem Aether wurde mit Eiswasser abgekühlt und 4 g Natriumdraht hinzugefügt. Einwirkung fand bald statt, indem die Lösung citronengelb, dann braun wurde und sich ein brauner, amorpher Niederschlag allmählich ausschied. Es fand nur geringe Gasentwicklung statt, und nach 3-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Metall verbraucht. Das Gemisch wurde auf Eis gebracht, dann mit Aether ausgezogen und die Auszüge so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis die braune Farbe verschwunden war. Beim Destilliren, nach Verjagen des Aethers, stieg das Thermometer sofort auf 250°; da sich aber eine geringe Zersetzung zeigte, wurde der 27 g wiegende Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei 10 g eines zweiten, zwischen 135—136° (unter 13 mm Druck) siedendes Oel gewonnen wurden.

0.2699 g Oel: 0.6272 g CO₂, 0.2171 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 63.37, » 8.97.

Dieser Antheil wurde nochmals destillirt; er ging nunmehr fast vollständig bei 126° (corr.) unter 9 mm Druck über.

0.2222 g Oel: 0.5156 g CO₂, 0.1807 g H₂O.

Gef. C 63.28, H 9.05.

¹⁾ Anm. - Vgl. über diesen Gegenstand die vor kurzem erschienene, der Redaction am 15. November zugegangene Abhandlung des Hrn. v. Pechmann (diese Berichte 33, 3323). Die vorliegende Abhandlung des Hrn. Michael ist bei der Redaction bereits am 10. August eingegangen; der Abdruck hat sich jedoch verzögert, da die Correspondenz und die Sendung der Correctur nach dem weit entfernten Wohnort des Verfassers geraume Zeit beanspruchte.

Die Redaction.

Der reine Ester siedet, mit geringer Zersetzung, bei 258—259° (corr.) unter 773 mm Druck. Obwohl die Verbindung die gleiche procentische Zusammensetzung wie Crotonester besitzt, weist der viel höhere Siedepunkt derselben darauf hin, dass es sich um eine polymere Verbindung handelt. Eine Dampfdichtebestimmung nach der Brühl'schen Modification der Hofmann'schen Methode, in Anilindampf ausgeführt, führte zu 225 als Molekulargewicht des neuen Esters — eine Zahl, die der eines verdoppelten Crotonestermoleküls (228) nahe steht. Unter dem Einfluss des Natriums ist demnach der Crotonsäureester polymerisirt worden und in den Ester einer Dicarbonsäure übergegangen. Mit Brom findet langsam im zerstreuten Licht, etwas schneller im Sonnenlicht eine Einwirkung statt, indem sich etwas Bromwasserstoff entwickelt und ein gebromtes Product entsteht. Die Bildung des Körpers unter dem Einfluss des Natriums machte es wahrscheinlich, dass derselbe aus dem oben erwähnten, braunen Natriumderivat bei der Zersetzung desselben mit Wasser entstanden war. Versetzte man eine Lösung des Esters im zweifachen Volumen absoluten Aethers mit der theoretischen Menge Natriumdraht, so fand eine langsame Entwicklung von Wasserstoff statt; die Reaction wurde aber verlangsamt durch die Ueberdeckung des Metalls mit einer braunen Kruste, die von Zeit zu Zeit abgerieben werden musste. Zur Vollendung der Einwirkung musste das Gemisch zuletzt auf dem Wasserbade erhitzt werden; hierbei bildete sich die braune natriumhaltige Substanz in beträchtlicher Menge. Nach Versetzen des Productes mit Wasser konnten durch Fractionirung etwa 80 pCt. an unverändertem Ester zurückgewonnen werden.

Der Ester wurde von alkoholischem Kali leicht zersetzt, und nach kurzem Erhitzen der Lösung schied sich ein bedeutender Niederschlag des Kaliumsalzes aus. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure nahezu neutralisirt und nach Entfernung des geringen, amorphen Niederschlages mit Säure angesäuert. Man erhielt einen öligen Niederschlag, welcher bald erstarrte und nach Behandlung mit Thierkohle, sowie nach dreimaliger Krystallisation aus heissem Wasser; constant bei 128—129° schmolz, obwohl er schon bei 124° etwas erweichte¹⁾.

0.1806 g Sbst.: 0.3669 g CO₂, 0.1164 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.97.

Gef. » 55.41, » 7.15.

Die Säure ist mässig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich und scheidet sich beim langsamen Erkalten in dicken weissen Prismen, deren Enden häufig schräg abgestumpft sind, aus. Durch längeres Erhitzen

¹⁾ In den letzten wässrigen Mutterlaugen befand sich wenig einer niedriger schmelzenden Säure.

mit concentrirter Salzsäure erleidet sie keine Aenderung. Eine neutrale oder alkalische Lösung des Kaliumsalzes wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung fast sofort oxydirt.

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag, welcher im trocknen Zustand gegen Licht ziemlich stabil ist.

0.4393 g vacuumtrocknes Salz: 0.3297 g AgCl.

$C_8H_{10}O_4Ag_2$. Ber. Ag 55.9. Gef. Ag 56.4.

Das Baryumsalz entsteht aus der Lösung des Kaliumsalzes langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen der Lösung als dünne, sechseckige Prismen, die häufig in Gruppen auftreten. Dieselben sind löslicher in kaltem als in heissem Wasser.

0.4708 g lufttrocknes Salz: 0.0237 g H_2O bei 210° . — 0.4708 g lufttrocknes Salz: 0.3389 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$. Ber. H_2O 5.5, Ba 42.2.

Gef. » 5.1, » 42.3.

Eine zehnpcentige Lösung des Kaliumsalzes gab mit concentrirten Lösungen von Zink- und Quecksilber-Chlorid, sowie Magnesium- oder Cadmium-Sulfat keine Fällung, selbst nicht beim Erhitzen der Lösung. Mit Chlorcalcium: weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser ziemlich löslich ist; beim Erhitzen dieser Lösung scheiden sich weisse, runde Krystallgruppen aus, die in kaltem, sowie in heissem Wasser schwer löslich sind. Bleinitrat: weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher nur wenig in heissem Wasser löslich ist. Kupferacetat: grünlich-blauer Niederschlag, welcher sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Strontiumnitrat: keine Fällung nach zwölfstündigem Stehen, beim Erhitzen der Lösung scheiden sich flache Prismen aus.

In Bezug auf die Wirkung des Natriums bei der Claisen'schen Zimmtsäureester-Synthese ist anzunehmen, dass zunächst der Natriumessigester entsteht, der mit dem Carbonyl des Aldehyds sofort reagirt¹⁾:
 $H_3C_6.CHO + H_2CNa.COOC_2H_5 = H_3C_6.CH(O Na).CH_2.COOC_2H_5$.

¹⁾ Claisen (diese Berichte 23, 978) hat schon diese Auffassung als einen von drei möglichen Vorgängen angesehen. Nach der Entropieregel (Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 292, 424) muss Natriumessigester leichter bei Gegenwart von Benzaldehyd als von Essigester entstehen. Die Additionsfähigkeit des Carbonyls im Formyl ist so bedeutend grösser als im Carboxäthyl, dass (Michael, Journ. für prakt. Chem. 35, 450) Benzaldehyd selbst auf den stabilen Natriumacetessigester mit Leichtigkeit einwirkt. Die Constitution des entstehenden Productes ist noch nicht aufgeklärt, obwohl C. Palmer bald darauf in meinem Laboratorium diese Reaction weiter studirte und bewies, dass Verseifung und Kohlensäureabspaltung bei derselben zur Bildung von Benzalaceton führen. Dadurch wird jedenfalls bewiesen, dass eine Carbonyladdition und C-Polymerisation bei dieser Reaction stattfinden muss.

Die Frage, ob das entstandene natriumbaltige Product diese Verbindung darstellt, ist wohl einer experimentellen Beantwortung zugänglich: es ist aber sicher, dass das Product selbst in diesem Fall durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Zimmtsäureester und Aetznatron zerfallen würde¹⁾. Die Angrifbarkeit des Zimmtsäureesters durch Natrium scheint keine directe Rolle bei dieser Synthese zu spielen, denn die gegenseitigen Einwirkungsproducte derselben entstehen nicht in bedeutender Menge, und es ist wahrscheinlich, dass das Metall vor der Entstehung des Zimmtsäureesters verbraucht ist.

Tufts College, Mass., U. S. A.

628 Albert Edinger: Ueber geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. December.)


Im Heft 18 dieser Berichte hat Gutbier²⁾ über Thiochinolone und Thiopyridone berichtet. Ohne jetzt auf diese Ausführungen hier eingehen zu wollen, sei bemerkt, dass über thioketonartige aromatische Verbindungen seit 1 $\frac{1}{2}$ Jahren von mir und Arnold bereits eingehende Untersuchungen angestellt worden sind.

Die eigenartige Reactionsfähigkeit, die der Chlorschwefel dem Chinolin gegenüber zeigt, die Bildung des Thiochinanthrens³⁾ hatte mich schon vor Jahren veranlasst, die Wirkung von gewöhnlichem Schwefel auf Chinolin zu untersuchen. Es zeigte sich, dass schon im offenen Gefäss bei einer Temperatur von 180^o im Oelbad das nämliche Thiochinanthren entstand. Schmp. 305^o.

(C₉H₅NS)₂ Ber. C 67.90, H 3.14, S 20.1, N 8.90.

Gef. » 67.45, » 3.07, » 20.4, » 8.89.

Analoge Untersuchungen mit Chlorschwefel bei Derivaten des Chinolins ergaben ferner, dass der eigenartige, anthracenartige, schwefel-

haltige Ring  sich nur dann bildet, wenn ein wirklicher Benzolkern in einer heterocyclischen Verbindung vorhanden war³⁾.

¹⁾ Das Verhalten von Natrium gegen Phenyl- β -milchsäureester und von Natrium gegen ungesättigte Ester gedenke ich untersuchen zu lassen.

²⁾ Diese Berichte 33, 3358.

²⁾ Diese Berichte 29, 2456.

³⁾ Diese Berichte 30, 2418.