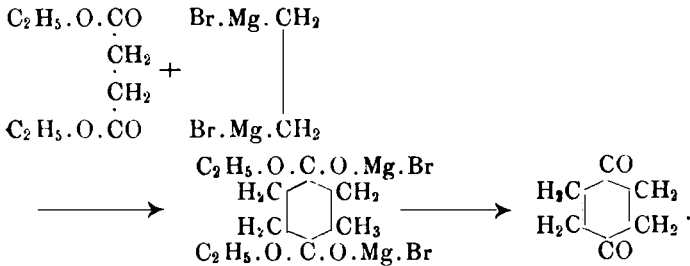


Bernsteinsäureester sich erwiesen. Wäre Verkettung eingetreten, so hätte sich Diketo-hexamethylen bilden sollen:



Die vorstehenden Versuche haben gezeigt, dass Aethylen- und Trimethylen-Bromid bei der Reaction mit Magnesium nicht zur Erzeugung der gesuchten vier-, fünf- und sechs-gliedrigen Ringsysteme führen.

362. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Synthesen mit Natracetessigester.

(Eingegangen am 16. Mai 1905.)

In dem durch Erwärmung von *O*-Acetyl-Acetessigester mit Natracetessigester stattfindenden Uebergang in Natrium-Diacetessigester sehen Claisen und Haase¹⁾ den experimentellen Beweis, dass die Reaction von Acetylchlorid auf Natracetessigester zunächst unter Bildung des *O*-Acetylkörpers vor sich geht, der dann durch vorhandenen Natracetessigester in Natrium-Diacetessigester verwandelt wird. Die Entstehung eines *O*-Derivates bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester²⁾ wird der grösseren Beständigkeit dieses gegen das Natrium-Derivat zugeschrieben.

Diese Erklärungen scheinen mir mit dem Experiment im Widerspruch zu stehen. Zunächst soll, nach Claisen und Haase³⁾, der *O*-Carboxäthyl-Acetessigester sehr leicht auf Natracetessigester unter Bildung von Diacetessigester einwirken. Man sollte daher, nach obiger Erklärung, die Bildung von Natrium-Diacetessigester bei der Einwirkung von Chlorkohlenester auf Natracetessigester erwarten. Bei der Wiederholung des Versuches zeigte sich, dass die Angabe auf

¹⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. 37, 473 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 183 [1893].

einem Irrthum beruht, da die Körper nur bei erhöhter Temperatur auf einander einwirken und Diacetessigester auch unter diesen Umständen nicht gebildet wird. Nef¹⁾ hat bewiesen, dass Kupfer-Acetessigester mit Chlorkohlensäureester unter Entstehung von Kupfer-Acetalonsäureester einwirkt, während mit Acetylchlorid das *O*-Acetyl-derivat gebildet wird. Nach Claisen muss man zur Erklärung dieser Thatsachen annehmen, dass *O*-Carboxäthyl- nicht durch den basischen Natrium-Acetessigester, sondern durch das neutrale Kupfer-Derivat umgelagert wird. Zur Prüfung dieser Ansicht wurde ein Gemisch von *O*-Carboxäthyl- und Kupfer-Acetessigester unter den Bedingungen der Nef'schen Synthese erhitzt und, da keine Einwirkung stattfand, einer bedeutend höheren Temperatur ausgesetzt. Auch dann wurde keine Umsetzung beobachtet.

Unvereinbar mit der Claisen'schen Erklärung ist ein Versuch von Elion²⁾, welcher eine absolut-ätherische Lösung von Natracetessigester allmählich zu einem Ueberschuss von Acetylchlorid setzte und die Bildung von Natrium-Diacetessig- und Acetessig-Ester nachwies. Bei diesem Versuch kam es auf Bedingungen an, welche die von Claisen erforderte, secundäre Einwirkung von Natracetessigester ausschliessen, da Acetylchlorid stets im Ueberschuss war und dieses Reagens sich viel leichter als *O*-Acetylacetessigester mit dem Natrium-Derivat umsetzen sollte. Um über diese Umsetzung Gewissheit zu erhalten, habe ich das Verhalten der Substanzen untersucht, wobei sich ergab, dass Natracetessigester gegen das *O*-Acetylderivat ungleich beständiger als gegen Acetylchlorid ist³⁾.

Es ist daher die Annahme Claisen's⁴⁾, dass es sich um eine auf Thatsachen gegründete Erklärung⁵⁾ handelt, nicht aufrecht zu halten. Die Entstehung des Natrium-Diacetessigesters ist entweder auf die primäre Bildung von Diacetessigester⁶⁾ und die

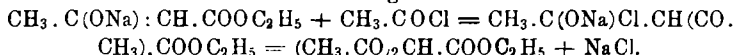
¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 110 [1891]; 276, 206 [1893].

²⁾ Rec. des trav. chim. 3, 250 [1884]. Dieckmann, diese Berichte 37, 3396 [1904], scheint diese Untersuchung übersehen zu haben, denn ohne dieselbe anzuführen, wird ein ähnliches Experiment beschrieben.

³⁾ Vor kurzem hat Dieckmann (loc. cit.) über ähnliche Versuche berichtet, die zum gleichen Resultat führten. Dieser Forscher scheint die Frage als nicht endgültig bewiesen anzusehen.

⁴⁾ Ebenda, 33, 3784 [1900].

⁵⁾ Da Pawlow (Ann. d. Chem. 188, 104 [1877]) unzweideutig bewies, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetylchlorid zunächst eine Anlagerung des Zinkderivats an das Carbonyl des Chlorids stattfindet, so sind die Phasen einer solchen Reaction in folgender Weise aufzufassen:



Umsetzung desselben mit Natracetessigester zurückzuführen, oder, was wahrscheinlicher ist, durch Zusammenretren zweier Moleküle Natracetessigester mit einem des Acetylchlorids zu einem grossen Molekül¹⁾; durch dessen Zerfall in Natrium-Diacetesig-, Acetessig-Ester und Natriumchlorid wird dann der Zustand der maximalen Entropie erreicht.

Man kann von dem inneren Verlauf der Bildung des Natrium-Diacetessigesters absehen, da deren Ursache offenbar in dem engen Zusammenhang der Entropieverhältnisse und der Entstehung einer sauren, organischen Substanz, welche das Natrium gut neutralisirt, liegt. Aus dieser Beziehung ist der Schluss zu ziehen, dass der Verlauf der Einwirkung eines Acylchlorids auf Metall-Acetessigester, von dem acidirenden Einfluss des Acylradicals und vom angewandten Metall abhängig ist. Hierdurch finden eine Anzahl bis jetzt räthselhafter Thatsachen im Gebiet der Acetessigestersynthesen ihre Erklärung. Kupfer ist ein bedeutend weniger positives Metall als Natrium; dem Neutralisationsgesetz²⁾ zufolge bedarf es, im Vergleich zum Natrium, einer schwächeren Säure, damit dessen Gesamtenergie möglichst in Wärme und gebundene Energie verwandelt wird. Dem Acetylmalonester kommt eine geringere Acidität als dem Diacetessig-Ester zu; diesen Verhältnissen entspricht der Befund, dass sich Kupfer-Acetmalonsäureester aus Chlorkohlensäureester und Kupfer-Acetessigester bildet, während aus Acetylchlorid und demselben Metallderivat der *O*-Acetyl-Acetessigester entsteht³⁾.

Eine Vereinfachung der Verhältnisse findet statt, wenn die Muttersubstanz eine Constitution besitzt, welche die Entstehung eines sauren *C*-Acylderivats ausschliesst, denn dann muss sämtliches Metall als Metallchlorid austreten. Die Frage, ob sich ein *O*-Acyl-, daher ein Ester, oder ein Keto-Derivat bilden sollte, hängt von den Constitutionen der theoretisch möglichen Verbindungen ab, indem diejenige entstehen wird, deren Structur dem maximalen Entropiezustand des Moleküls entspricht. Sie steht daher zur Frage der Tautomerie in innigster Beziehung⁴⁾. Bekanntlich zeigen weder die Alkylmalon-, noch Malonsäureester eine Tendenz zur Enolisirung. Selbst wenn man die schwach

¹⁾ Diese Berichte 34, 4028 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 38, 23 [1905].

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 266, 110 [1891]; 276, 206 [1893].

⁴⁾ Tautomerie ist eine leicht reversible, intermolekulare, atomare Neutralisationserscheinung, die durch Stellungsänderung von Wasserstoff zur Geltung kommt. Merotropie (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 42, 19; 46, 206; 60, 287, Anmerk.) ist eine irreversible, durch Heranziehung fremder chemischer Kräfte, mit Structuränderung im Molekül vor sich gehende Neutralisationserscheinung. Eine von diesem Standpunkt ausgeführte Untersuchung soll in der nächsten Zeit mitgetheilt werden.

negative $C_6H_5.NH.CO$ -Gruppe an die Stelle des einen Methylene-Wasserstoffs in Malonester einführt, erhält man einen Körper, dessen Enol-Form sehr unbeständig ist¹⁾. Man konnte aus diesen Verhältnissen schliessen, dass die Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-Aethylmalonester zur Bildung eines *C*- und nicht eines *O*-Derivates führen würde, da Ersteres die günstigere, intermolekulare Neutralisierung der Atome darstellen würde. In der That entsteht bei dieser Reaction ein *C*-Acetylderivat²⁾.

Anders gestalten sich die Verhältnisse in der Acetessigesterreihe, denn nicht nur zeigen diese Verbindungen eine Tendenz zur Bildung von Derivaten der Enol-Formen, sondern die einmalige Einführung der schwach negativen $C_6H_5.NH.CO$ -Gruppe bedingt eine Gruppierung, die so unbeständig ist, dass man bis jetzt die Ketoform nicht erhalten konnte³⁾. Es schien daher wahrscheinlich, dass der bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-Aethylacetessigester entstehende, sogenannte Diacetyl-Aethylessigester nicht, wie angenommen wird, ein *C*-, sondern ein *O*-Acetylderivat ist.

Während Natracetessigester fast nicht von Wasser hydrolysiert wird, ist das Metall im Natrium-Aethylacetessigester so wenig neutralisirt, dass er eine sehr unbeständige Verbindung darstellt. Nach dem Neutralisationsgesetz muss die Ersetzung des Natriums durch ein weniger positives Metall, welches jedoch eine grössere Verwandtschaft zum betreffenden Sauerstoff als zum ungesättigten Kohlenstoff-Atom besitzt⁴⁾, einen besseren Ausgleich der entgegengesetzten Energien, daher eine grössere Beständigkeit des Derivates, mit sich führen. Durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Natrium-Aethylacetessigester und Kupferchlorid und Ausziehen des Niederschlages mit Wasser kann man ein Kupfer-Derivat gewinnen, welches, mit Acetylchlorid behandelt, die gleiche Verbindung liefert, die Elion⁵⁾ aus dem Natrium-Derivat erhalten hat. Da Nef⁶⁾ bewiesen hat, dass aus solchen Kupferverbindungen stets *O*-Acetylderivate entstehen, so liegt, der Theorie entsprechend, nicht *C*-Diacet-Aethylessigester, sondern *O*-Acetyl-Aethylacetessigester vor⁷⁾.

¹⁾ Michael, diese Berichte 38, 32 [1905].

²⁾ Michael, Amer. chem. Journ. 14, 503 [1882].

³⁾ Diese Berichte 38, 27 [1905].

⁴⁾ Soweit bekannt ist, sind diese Bedingungen bei allen metallischen Elementen, mit Ausnahme des Quecksilbers, erfüllt.

⁵⁾ Rec. des trav. chim. 3, 265 [1884].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 266, 110 [1891]; 276, 206 [1893].

⁷⁾ Zu demselben Typus wie Aethylacetessigester gehört der Camphocarbonsäureester, wodurch die Entstehung eines *O*-Acylderivats bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz desselben erklärt wird. Die von

Zur Ueberführung von Natracetessigester in Aethylacetessigester erhitzte J. Wislicenus¹⁾ eine gesättigte warme Lösung von Natrium in mit Aether oder Benzol verdünntem Acetessigester mit Aethyljodid. Dieses Verfahren wurde durch die leichter ausführbare Conrad'sche Methode verdrängt. Bekanntlich findet bei Anwendung von Alkohol eine Complication statt, wenn es sich bei dem Alkyljodide um eine andere Alkylgruppe als Aethyl handelt, da eine Verdrängung desselben im Natracetessigester zum Theil vor sich gehen kann. Es wurden daher die Versuche unter Anwendung von wasserfreiem Aether als Verdünnungsmedium wieder aufgenommen, wobei gefunden wurde, dass man vortreffliche Resultate erhält, wenn man ein reactives Haloïd, z. B. Methyl- und Allyl-Jodid, Benzylbromid, Chloroessigester anwendet, aber schon mit einer Verbindung von der Reactivität des Aethyljodids ist die Umsetzung so träge, dass die Ausbeute unbefriedigend ausfällt. Dagegen eignet sich das Aetherverfahren zur Darstellung von Dialkylacetessigestern. Da man auf diese Weise einheitlichere Producte, sowie meistens ebenso gute Ausbeuten als nach dem Conrad'schen Verfahren erhält, so ist die Methode diesem in gewissen Fällen vorzuziehen²⁾.

Bekanntlich enthält das Einwirkungsproduct eines Alkyljodids auf Natracetessigester vorwiegend das Monoalkyl-, nebenbei aber stets mehr oder weniger von dem Dialkyl Derivat und in Freiheit gesetztem Acetessigester. Letzterer ist durch Ausschütteln des Gemisches mit Ammoniak zu entfernen; es gewährt aber die übliche Methode der Fractionirung nicht eine völlige Trennung der Monoalkyl- von den Dialkyl-Derivaten. Da es in einer später mitzutheilenden Untersuchung auf Verwendung von reinen Alkylacetessigestern ankam, wurden drei Methoden zu dessen Reindarstellung ausgearbeitet, die auf Isolirung der Metall-Monoalkylacetessigester gegründet sind³⁾.

Brühl (diese Berichte 36, 3958 [1903]) gegebene Erklärung scheint mir nicht stichhaltig zu sein, da deren Anwendung auf Natracetessigester zur Bildung des *O*-Acetylderivates führen sollte. Einige analoge Substanzen, wie z. B. Diacetyl-Methylessigester (James, Ann. d. Chem. 226, 219), und Diacetyl-Malonester (Michael, Amer. chem. Journ. 14, 497) repräsentiren nicht *C*-Diacetyl-, sondern *O*-Acetyl *O*-Acetyl-Derivate.

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 186 [1877].

²⁾ Diese Methode eignet sich zur Darstellung von Alkylmalonestern. Eine ausgezeichnete Methode zur Alkyilirung von Malon-, sowie Acetessig-Ester liegt in der Behandlung von einem Gemisch des Esters und Alkyljodids mit feingepulvertem Kali oder Natron.

³⁾ Wie später mitgetheilt werden soll, ist eine ähnliche Untersuchung bei den Monoalkyl- und Dialkyl-Malonestern ausgeführt worden.

Experimenteller Theil.

Vergleich der *O*-Acetyl-Acetessigester verschiedenen Ursprungs.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kupfer-Acetessigester erhielt Nef¹⁾ das *O*-Acetylderivat als ein bei 98° unter 12 mm Druck siedendes Oel. Später stellte Claisen²⁾, durch Behandlung von Acetessigester und Pyridin mit Acetylchlorid, anscheinend das gleiche Product dar, das aber unter 10 mm Druck bei 104—105° siedete. Da unter gleichem Drucke ein Unterschied von etwa 10° in den Siedepunkten dieser Producte vorhanden ist, so schien ein strengerer Beweis für ihre Identität wünschenswerth.

Nach der Nef'schen Methode ist die Ausbeute wenig befriedigend; aus 30 g Kupfer-Derivat wurden 9 g Rohsubstanz gewonnen, die beim Fractioniren ein bei 99—99.5° (corr., 12 mm) constant siedendes Oel lieferte. Nach dem Pyridinverfahren entsteht dagegen, wie Claisen schon hervorhebt, das Acetylderivat in vortrefflicher Ausbeute, das Product zeigte aber genau denselben Siedepunkt wie das aus dem Kupfersalz dargestellte. Auch in dem chemischen Verhalten der beiden Präparate war kein Unterschied aufzufinden.

Verhalten von *O*-Acetyl-Acetessigester und Acetylchlorid gegen Natracetessigester.

10 g Acetessigester in absolut-ätherischer Lösung wurden durch Natriumdraht in das Natrium-Derivat verwandelt und dem abgekühlten Gemisch 13.3 g *O*-Acetyl-Acetessigester zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wurde das Gemisch verarbeitet, wobei 8 g *O*-Acetylderivat zurückgewonnen wurden. Dabei konnte die Entstehung von *C*-Diacetessigester nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch von Elion³⁾ über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester wurde mit dem Unterschied wiederholt, dass, statt einer ätherischen Lösung des Natrium-Derivats, eine Suspension desselben in Aether zu der auf — 10° abgekühlten Lösung von überschüssigem Acetylchlorid in Aether portionenweise und unter stetigem Umrühren zugesetzt wurde. Eine Umsetzung fand sofort statt, und nach 15 Minuten langem Stehen wurde das Gemisch verarbeitet. Als Hauptproduct wurde *C*-Diacetessigester, nebst zurückgebildeter Acetessigester und wenig eines neutralen Oels gewonnen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 206 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 33, 1244 [1900].

³⁾ Rec. des. trav. Chim. 3, 250 [1884]; vergl. auch Claisen, Ann. d. Chem. 277, 171 [1893].

O-Carboxäthyl-Acetesägester und Natrium- und Kupfer-Acetesägester¹⁾.

5 g Acetesägester wurden in 15 g trockenem Aether gelöst, durch Natriumdraht in das Natriumderivat verwandelt und 7.8 g des *O*-Carbonsäureesters zugegeben. Das Gemisch wurde nach zehnstündigem Erhitzen auf 100° verarbeitet, wobei, neben den angewandten Estern, nur wenig von einem neutralen, bei 198° siedendem Oel gewonnen wurde. Die Entstehung von Diacetesägester, welcher sich nach Claisen und Haase²⁾ bilden sollte, konnte nicht nachgewiesen werden.

4.8 g Kupferacetesägester, 5 g *O*-Carboxäthyl-Acetesägester und 10 g Benzol wurden im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 100° erhitzt, und, da keine Einwirkung stattgefunden hatte, nun 10 Stunden auf 130° gehalten. Es hatte keine Änderung stattgefunden, und 4.7 g unverändertes Kupferderivat wurden zurückgewonnen.

Acetylchlorid und Kupfer-Aethylacetesägester.

Nach Wedel³⁾ bildet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit ammoniakalischer Kupferacetatlösung kein Kupferderivat des Aethylacetesägesters; man kann indessen ein solches Product aus alkoholischem Natrium-Aethylacetesägester und Kupferchlorid erhalten.

3.9 g Natrium wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung 20 g Aethylacetesägester eingetragen. Hierauf wurde eine concentrirte Lösung von 9 g Kupferchlorid in absolutem Alkohol zugefügt, das Ganze durchgeschüttelt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol, dann mit Eiswasser ausgewaschen und nach abermaligem Nachwaschen mit absolutem Alkohol auf einem Thonteller im Vacuum getrocknet⁴⁾.

0.2362 g Subst.: 0.0728 g CuO.

$C_8H_{13}O_3(C_2H_5O)Cu$. Ber. Cu 24.0. Gef. Cu 24.6.

Das Kupferderivat stellt ein grasgrünes Pulver dar, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und von warmem Wasser rasch unter Braunfärbung zersetzt wird. Das trockne Product zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°; beim raschen Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen bei 188—189°. Bei der Behandlung mit Salzsäure wird Aethylacetesägester regenerirt. Nach W. Wislicenus⁵⁾ entsteht ein ähnliches gemischtes Kupferderivat durch Einwirkung von Methylalkohol auf Kupfer-Acetesägester.

¹⁾ Diese Versuche, sowie die folgenden über die Einwirkung von Acetylchlorid auf Kupfer-Aethylacetesägester und die über Quecksilber-Acetesägester sind gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. O. Eckstein ausgeführt.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 183 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 219, 71 [1883].

⁴⁾ Die Ausbeute beträgt nur etwa ein Drittel der Theorie.

⁵⁾ Diese Berichte 31, 3154 [1898].

Das im Vacuum scharf getrocknete Kupferderivat wurde mit Aether übergossen und die äquivalente, mit Aether verdünnte Menge Acetylchlorid zugegeben. Nach zweitägigem Stehen wurde die Reactionsmasse mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt. Beim Ausschütteln der Aetherlösung mit Alkali wurde nichts aufgenommen. Bei der Fractionirung der getrockneten Lösung wurde als Hauptproduct ein bei 123° (corr., 20 mm) siedendes Oel gewonnen; die Ausbeute ist aber gering.

Ellion¹⁾ destillirte das von ihm bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-Aethylacetessigester gewonnene Oel zunächst unter gewöhnlichem Druck und erhielt ein unter theilweiser Zersetzung zwischen 225—235° siedendes Product; darauf wurde von ihm unter 50 mm Druck destillirt und als Hauptproduct ein von 144° bis 150° siedendes Oel gewonnen. Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass, statt einer Lösung des Natriumderivates in Aether, dieses durch Einwirkung von Natriumdraht auf mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnten Ester dargestellt wurde. Beim Eintropfen des Acetylchlorids war die Reaction im Anfang energisch; sie wurde durch Kühlung gemässigt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und verdünntem, kaltem Alkali gewaschen, getrocknet und fractionirt. Als Hauptmenge wurde ein bei 121° (17 mm, corr.) siedendes Oel gewonnen. Beim Vergleich dieses Productes mit dem aus dem Kupferderivat gewonnenen Acetyl-Aethylacetessigester zeigten sie sich als identisch.

Quecksilberoxyd und Acetessigester.

Nach Lippmann²⁾ sollen Natracetessigester und Sublimat, beide in Essigester gelöst, ein amorphes Derivat von der Constitution $C_6HgO_3H_8$ liefern, während Hellon und Oppenheim³⁾ aus Quecksilberoxyd und Acetessigester ein Gemenge der von Lippmann beschriebenen Verbindung mit einer quecksilberreicheren erhielten. K. A. Hofmann⁴⁾ beschreibt ein Derivat von der von Lippmann angegebenen Zusammensetzung, welches durch Einwirkung von salpetersaurer Mercurinitratlösung auf Acetessigester gebildet wird. Erwärmt man Quecksilberoxyd⁵⁾ und einen Ueberschuss von Acetessigester, mit oder ohne Zusatz von Aether, so findet leicht Einwirkung statt; man erkennt die vollständige Umwandlung des Oxydes in die Acetessigester-

¹⁾ Rec. des trav. chim. 3, 265 [1884].

²⁾ Zeitschr. für Chem. 12, 29 [1869].

³⁾ Diese Berichte 10, 701 [1877]. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 2215 [1896].

⁵⁾ Gelbes Oxyd reagirt leichter als die rothe Verbindung, doch ist es bekanntlich schwieriger, das erstere Oxyd in reiner Form zu erhalten.

hielt eine 0.45 g Natrium entsprechende Menge Alkali. Nach fünfmaligem Ausziehen der ätherischen Lösung mit verdünntem Ammoniak, Trocknen und Fractioniren wurden 25 g Methyl-acetessigester gewonnen.

Als Aethyljodid anstatt Methyljodid in Anwendung kam, gelang es trotz mehrtägigen Kochens nicht, das Gemisch selbst zu annähernder Neutralität zu bringen. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes wurden nur 30 pCt. der Theorie an Aethyl-acetessigester gewonnen.

Aussichtsvoller schien der Versuch, die Aethylgruppe in Aethyl-acetessigester einzuführen, da das Metall in Natriumäthyl- an freier Energie bedeutend reicher ist, als in Natrium-Acetessigester. J. Wislicenus¹⁾ führte den Versuch in Benzollösung aus und erhielt nur 25 pCt. der Theorie an zwischen 216—218° siedendem Diäthyl-acetessigester. Später wiederholte James²⁾ den Versuch und glaubte 55 pCt. an Ester gewonnen zu haben; da sein Product zwischen 212—215° siedete, lag jedoch nur auf ein mit Monoäthylderivat verunreinigter Körper vor. James versuchte diese Synthese auch in Aether auszuführen, glaubte aber, dass auf diese Weise keine Umsetzung erzielt werden könne.

10 g Aethylacetessigester wurden in 30 g Aether gelöst und, nach Ueberführung in das Natriumderivat, mit 10 g Aethyljodid versetzt. Die Lösung, die nach tagelangem Sieden noch alkalische Reaction zeigte, wurde mit Wasser ausgezogen, getrocknet und fractionirt, wobei 1.5 g von 195—216° und 5.7 g von 216—220° siedender Ester übergingen. Im wässrigen Auszug wurde das Natriumhydrat bestimmt; er enthielt 0.51 g Alkali, welches etwa 20 pCt. des angewandten Natriums entspricht.

Allyl-acetessigester wurde von Zeidler³⁾ durch Behandlung von Natracetessigester mit Allyljodid in Gegenwart von Benzol gewonnen; das durch Fractionirung gereinigte Product siedete bei 206°.

Später stellte Brühl⁴⁾ den Körper durch Behandlung eines Gemisches von Acetessigester und Allyljodid mit Natriumäthylat dar, und giebt den gleichen Siedepunkt (corr.) an. Natracetessigester wurde in Aether dargestellt und durch Erwärmen mit Allyljodid in das Allylderivat übergeführt. Beim Fractioniren ging das Reactionsproduct zwischen 180—235° über; demnach handelt es sich um ein Gemisch von Monoallyl- und Diallyl Acetessigester, neben unverändertem Ausgangsproduct. Um Acetessigester aus diesem Gemische abzuscheiden, darf verdünntes Natriumhydrat nicht angewandt werden, denn die negative Natur der Allylgruppe zeigt sich in den Eigenschaften des Allylacetessigesters, sodass er von verdünnter Natronlösung leicht aufgenommen

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 190 [1877]. ²⁾ Ann. d. Chem. 226, 204 [1884].

³⁾ Ann. d. Chem. 187, 34 [1877].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 50, 133 [1894].

wird. Die Trennung gelingt aber durch Ausziehen des Gemisches erst mit verdünntem Ammoniak, wodurch der Acetessigester aufgenommen wird, dann mit eiskaltem, verdünntem Natriumhydrat. Der aus der alkalischen Lösung gewonnene Monoallyl-acetessigester siedete bei 211—212° (corr. 767 mm). Durch Fractionirung des in Alkali unlöslichen Antheils wurde Diallyl-acetessigester erhalten, welcher bei 236—238° siedete. Nach Wolff liegt der Siedepunkt dieses Esters bei 239—241°; nach Brühl bei 233—235° (corr.). Es ergibt sich aus diesem Versuche, dass das Reactionsproduct von Allyljodid auf Natracetessigester aus einem Gemisch von Monoallylacet-, Diallylacet- und Acet-Essigestern besteht; das disubstituirte Derivat ist auch in etwas grösserem Verhältnisse vorhanden, als die entsprechenden Verbindungen bei Anwendung von Aethyljodid oder Propyljodid.

Darstellung von reinen Alkylacetessigestern.

Bei der Darstellung von reinen Alkylacetessigestern begegnet man der Schwierigkeit, dass es sich nach allen den bekannten Methoden stets um Bildung von Mischungen handelt, aus welchen eine einheitliche Verbindung durch Fractionirung nicht isolirbar ist. Obwohl zur Abtrennung der Monoalkyl- von den Dialkyl-Acetessigestern auf chemischem Wege drei Methoden zur Anwendung kamen, gelangte man mit keiner derselben ohne nicht unbedeutenden Verlust an Material zum Ziele.

Die erste Methode ist auf das Vermögen der Monoalkylderivate gegründet, mit concentrirter Kalilauge ein Kaliumsalz zu liefern. Auf diese Weise erhält man aus Acetessigester, sowie aus dessen monoalkylinen Derivaten, weisse, krystallinische Niederschläge, die sich durch eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit auszeichnen. Dem zweiten Verfahren liegt die Eigenschaft der in Aether ziemlich leicht löslichen Natrium-Alkylacetessigester, durch Zusatz von Wasser¹⁾ in ein bedeutend schwerer lösliches Hydrat überzugehen, zu Grunde. Endlich ist die Trennung durch Abscheidung der Monoalkylacetessigester als Kupferderivate ausgeführt worden.

Zu einer in Eiswasser gut gekühlten Lösung von 8 g Kali in 8 g Wasser wurden 15.5 g von 198—199° siedendem Aethylacetessigester²⁾ nach und nach

¹⁾ Etion, Rec. des. trav. chim. 3, 231 [1884].

²⁾ Die zu nachstehenden Versuchen angewandten Aethylacetessigester wurden vor der Fractionirung der Rohproducte durch Ausschütteln mit Ammoniak von Acetessigester befreit. Im allgemeinen darf man angeben, dass die Verhältnisse, die bei dem Aethylacetessigester obwalten, sich unter den Alkylderivaten der höheren Fettreihen wiederfinden.

unter Umrühren zugesetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag, welcher nach Vollendung des Esterzusatzes derart zunahm, dass das Gemisch zu einem halbfesten Kuchen erstarrte. Es wurden nun 30 ccm Aether zugesetzt, der Niederschlag durch einen Büchner'schen Trichter filtrirt und mehrmals mit Aether nachgewaschen. Das weisse, undeutlich krystallinische Kaliumderivat wurde in eiskalte, verdünnte Salzsäure eingetragen, das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen und der Auszug, nach Behandeln mit Carbonatlösung und Trocknen, fractionirt. Es wurden 8 g Oel erhalten, welches zwischen 196—198° siedete; nach abermaliger Fractionirung ging es fast völlig von 197—198° (corr., 769 mm) über.

Das ursprüngliche, ätherische Filtrat müsste den neutralen Diäthylacetessigester enthalten, da das Kaliumderivat aber nicht unlöslich ist, könnte ihm auch etwas vom Monoäthylderivat beigemischt sein. Nach Ausschütteln desselben mit Wasser, Trocknen und Verjagen des Aethers blieben 2.3 g Oel zurück, wovon beim Fractioniren 1 g zwischen 196—206° und 1 g zwischen 206—212° übergingen.

Der angewandte Aethylacetessigester enthält demnach, trotz des fast constanten und niedriger liegenden Siedepunktes, eine nicht unbedeutliche Menge Diäthylderivat.

10.3 g Aethylacetessigester wurden in 70 ccm trockenem Aether gelöst, mittels Natriums in das Natriumderivat übergeführt und der Lösung 1.1 g (Theorie 1.2 g) Wasser allmählich und unter Umschütteln zugesetzt. Das Gemisch gestand durch Ausscheidung des Hydrats zu einem fast steifen Brei, der unter geringem Druck filtrirt und mit trockenem Aether ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde durch Eintragen in eiskalte, verdünnte Salzsäure zersetzt. Es wurden 6.8 g zwischen 196—198° siedender Aethylacetessigester gewonnen, welche nach abermaliger Fractionirung grösstentheils zwischen 197.3—198° übergingen.

Diese Methode wurde mit der Abänderung versucht, dass der Ester mittels alkoholfreien Natriumäthylats in das Natriumderivat übergeführt wurde.

10 g Aethylacetessigester wurden in 50 ccm Aether gelöst, die Lösung gut abgekühlt und nach und nach 3.4 g (Theorie 3.6 g) Aethylat eingetragen. Die klare gelbe Lösung wurde durch Zusatz von 1.1 g Wasser zu einem Brei des Hydrats, welches abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und durch Eintragen in eiskalte, verdünnte Salzsäure zersetzt wurde. Nach der Verarbeitung wurden nur 3.6 g Aethylacetessigester gewonnen. Die verhältnissmässig geringe Ausbeute ist wohl durch die grössere Löslichkeit des Hydrats in alkoholhaltigem Aether bedingt.

Endlich wurde versucht, den Ester durch Abscheiden seines Kupferderivates zu reinigen.

Eine Lösung von 1.5 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol wurde abgekühlt, mit 10.3 g Aethylacetessigester und alsdann solange mit einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid nach und nach versetzt, als ein Niederschlag entstand. Erst nachdem ziemlich viel der Kupferchloridlösung zugesetzt

war, flog das Kupferderivat an sich auszuscheiden; es wurde abfiltrirt. zunächst mit Alkohol und dann mit Eiswasser ausgewaschen.

Zur Zersetzung wurde es mit Eisstückchen gemengt, das Gemisch mit concentrirter Salzsäure versetzt und gut umgerührt. Dieses Kupfersalz stellt einen sehr beständigen Körper dar; zur Vollendung der Zersetzung musste die daraufstehende Schicht vom festen Körper abgegossen und dieser nochmals auf obige Weise behandelt werden. Nach der Verarbeitung des in Freiheit gesetzten Oeles wurden 3.6 g von 197.5—198° (corr., 773 mm) constant siedenden Esters gewonnen.

Von diesen drei Methoden ist die erste am leichtesten ausführbar, während man nach der zweiten eine etwas grössere Ausbeute erhält. Das letzte Verfahren ist weniger vorthheilhaft, da die Einwirkung von Kupferchlorid auf Natrium-Aethylacetessigester eine complicirte Umsetzung darstellt, bei der der Hauptantheil des Esters eine Zersetzung erleidet. Methyl- wird viel leichter als Aethyl-Acetessigester von Alkalien¹⁾ verseift, deswegen ist dessen Reinigung mit grösserem Verlust an Substanz verbunden. Aus Kaliumhydrat und 10 g Ester wurden 3.5 g von 184.5—186° siedendes Oel gewonnen, woraus der bei 185.5° (corr., 759 mm) siedende Methylacetessigester erhalten wurde. Der Natrium-Methylacetessigester ist in Aether bedeutend schwerer löslich als das entsprechende Aethylderivat. Als eine Lösung von 10 g Ester in 50 g Aether mittels granulirten Natriums in das Natriumderivat übergeführt wurde, erstarrte das Gemisch zu einem Brei; durch Zusatz von 1.2 g Wasser ging das Natriumderivat in das in vier-eckigen Blättchen krystallisirende, sehr compacte Hydrat über. Dieses liefert bei der Verarbeitung 4 g reinen Ester. Als dieses Verfahren mit alkoholfreiem Natriumäthylat durchgeführt wurde, wurden 2.7 g Ester gewonnen.

Ein noch weniger befriedigendes Resultat erhält man bei der Reinigungsmethode durch das Kupferderivat.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1.7 g Natrium in 24 g absolutem Alkohol wurden 10 g durch Fractionirung gereinigter Methylacetessigester zugefügt, und, da sich das Natriumderivat zum Theil ausschied, wurde hinreichend Alkohol zugesetzt, um es wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde mit alkoholischem Kupferchlorid versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Dieser wurde abfiltrirt, zuerst mit Alkohol und dann so lange mit Wasser ausgewaschen, als das Filtrat die Gegenwart von Chlorid anzeigte. Das grüne, krystallinische Kupferderivat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; beim Erwärmen des Gemisches findet bald eine tiefgreifende Zersetzung statt, wobei der Körper eine bräunliche Farbe annimmt. Da von einer Reinigung abgesehen werden musste, wurde zur Analyse das Derivat nur im Vacuum getrocknet.

¹⁾ J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 190, 280 [1878].

0.4385 g Subst.: 0.1280 g CuO.

$C_9H_{13}O_1Cu$. Ber. Cu 25.1. Gef. Cu 23.3.

Demnach liegt das Derivat $CH_3.C(OCuC_2H_5):CH.COOC_2H_5$ im nicht reinen Zustand vor; die Ausbeute war noch geringer als beim Versuche mit Aethylacetessigester. Er wurde, wie bei dem Aethylderivat beschrieben ist, mit Salzsäure zersetzt und lieferte nur 2 g reinen Methylacetessigester.

Die Reinigung von Dialkylacetessigestern gelingt am besten durch Ausschütteln bezw. Auskochen der durch Fractionirung gewonnenen Präparate mit Kalilauge.

Im Gegensatz zu allen anderen Dialkylacetessigestern wird das Dimethylderivat verhältnissmässig ziemlich leicht von wässrigem Kali zersetzt¹⁾. Die Reinigung des Esters gelang am besten durch einständiges Ausschütteln des Gemisches mit einer 25-proc. Kalilösung, wodurch das Monomethylderivat völlig entfernt wurde. Bei dem Diäthylester wurde eine 50-proc. Lösung angewandt, und der Dipropylacetessigester ist so beständig gegen Alkalien²⁾, dass die Befreiung vom Monoderivat durch Auskochen mit einer solchen alkalischen Lösung vollzogen werden kann.

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

363. Arthur Michael:

Ueber Formyl-essigester und α -Formyl-propionsäureester.

(Eingegangen am 16. Mai 1905.)

Schon im Jahre 1888³⁾ wurde die erste Phase des Verhaltens von Acetessigester und verwandter Körper gegen Reagentien, die auf sie nicht unter Salzbildung einwirken, als eine Additionerscheinung angesehen, an der sich die Keto- resp. die Aldehyd Carbonylgruppe beteiligt. Ausführlich wurde entwickelt, dass das ungleichartige Verhalten von Verbindungen, die solche Gruppen enthalten, gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Vermehrung der Additions-

¹⁾ Vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 190, 270 [1878]; Dieckmann, ebenda, 317, 35 [1901].

²⁾ Vergl. Burton, Amer. chem. Journ. 3, 388 [1881].

³⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 480. Etwas später (ebenda 44, 113) wurde die Richtigkeit dieser Auffassungsweise bei der Lävulinsäure resp. deren Ester experimentell nachgewiesen (vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch 1, 974). Die Addition von Ammoniak und Aminbasen wurde ausführlicher im folgenden Jahre (ebenda 46, 198; Amer. chem. Journ. 14, 532) besprochen. Soweit mir bekannt ist, liegt in diesen Arbeiten die Begründung