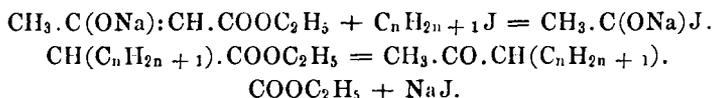


Mittheilungen.

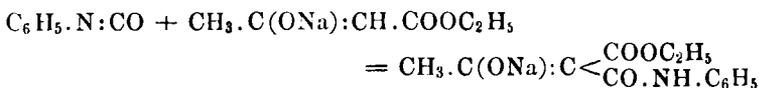
561. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Vorgänge bei den Synthesen mit Natrium-Malonester und verwandten Verbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der experimentelle Beweis, dass das Metall im Natracetessigester an Sauerstoff gebunden ist¹⁾, konnte mit der Anschauung der Bildung von *C*-Derivaten durch directen Ersatz des Natriums nicht im Einklang gebracht werden; es wurden daher solche Synthesen als Additionsvorgänge angesehen:



Als später²⁾ die Bildung eines Natriumderivates des Acetylmalonanilidsäureesters aus Phenylisocyanat und Natracetessigester:



bewiesen wurde, drängte sich die Ueberzeugung auf, dass eine andere Additionsweise möglich sei, da bei dieser *C*-Synthese die Trennung des Addenden in einen positiven und negativen Theil ausgeschlossen ist. Nach einer analogen Auffassung konnte man sich vorstellen, dass sich das Halogen des Alkyljodids direct mit dem Metall vereinige, indem sich das Alkyl dem ungesättigten Methinkohlenstoff des Natracetessigesters anlagerte. Trotzdem auf vielfache Weise versucht wurde, dieses wichtige Problem auf dem Wege des Experiments zu entscheiden, ist es erst in letzterer Zeit gelungen, der Aufgabe näher zu treten. Vom Gedanken ausgehend, dass die intermediären Phasen in solchen Reactionen bei Abwesenheit elektrolytisch wirkender Lösungen an Stabilität zunehmen würden, wandte man wasserfreien Aether und Benzol³⁾ als Verdünnungsmedium an, ohne dass das Auftreten anomaler Vorgänge beobachtet wurde. Es schien aber möglich,

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 473 [1888].

²⁾ Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896]; 38, 22 [1905]; Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 318 [1899].

³⁾ Vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 186, 184 [1877].

dass man bei geeigneter Wahl des Haloïds stabilere Zwischenstufen der Reactionen erhalten konnte, und als die Versuche mit Natriummalon-, sowie Natracetessig-Ester und dessen alkylierten Derivaten und Chloressigester ausgeführt wurden, zeigten sich entschieden anormale Resultate.

Auf in absolutem Aether dargestellten Natriummalonester wirkt Chloressigester in normaler Weise ein; ersetzt man aber den Aether durch Benzol, so geht das Natriumderivat allmählich in Lösung, und diese nimmt eine gelbe Farbe an. Diese Lösung wird nach langem Stehen fast neutral, schneller wird sie durch Kochen zur völligen Neutralität gebracht; dabei findet so gut wie keine Ausscheidung von Natriumchlorid statt. Fügt man derselben Wasser selbst spurenweise zu, so scheidet sich rasch Kochsalz in fast reinem Zustande aus, und zwar in theoretischer Menge. Nur gegen Wasser erweist sich der in der Benzollösung befindliche Körper so empfindlich; gegen andere dissociirende Mittel, wie Methyl- und Aethyl-Alkohol, ist er weit beständiger, obwohl derselbe Zerfall langsam stattfindet. Auch gegen Wärme zeigt das Additionsproduct in Benzollösung eine auffallende Beständigkeit: bei 150° findet nur geringe Zersetzung statt, und erst gegen 200° ist sie vollständig, wobei Natriumchlorid in berechneter Menge ausgeschieden wird.

Entfernt man das Lösungsmittel durch Erhitzung der Lösung im Vacuum, so bleibt eine gelbliche oder gelblich rothe Flüssigkeit zurück, die nun bei weitem nicht die Stabilität gegen Reagentien, wie in Benzollösung, zeigt. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie von Nitrobenzol, wird der Körper in jedem Verhältniss aufgenommen, und die Lösungen lassen sich lange Zeit ohne Aenderung aufbewahren. Auch in Chloroform findet nur sehr langsam Zerfall statt, wogegen er in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Essigester und Acetonitril ziemlich rasch vor sich geht. Man könnte das abweichende Verhalten von Natriummalonester in Alkohol und Aether dem Benzol gegenüber auf das Stattfinden einer Polymerisation des Natriumderivats in Benzollösung zurückführen¹⁾, aber eine solche Erklärung ist nicht haltbar, denn der in Benzol dargestellte Natriummalonester zeigt sich als normal gegen Alkyljodide, indem die Umsetzungen unter Abscheidung von Natriumjodid vor sich gehen. Auch die in Benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Additionsproductes zeigen, dass es sich um einen monomolekularen Körper handelt.

Sämmtliche Versuche, die bis jetzt zur Orientirung der Stellungen von Natrium und Chlor im Additionsproducte angestellt wurden, sind durch die Leichtigkeit des Zerfalls in Natriumchlorid erfolglos ge-

¹⁾ Vergl. Brühl, diese Berichte 37, 3943 [1904].

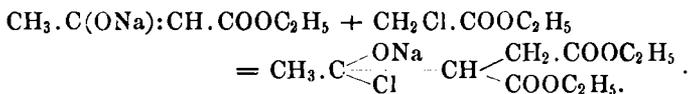
blieben. In Benzollösung ist Kohlendioxyd ohne Wirkung, während organische Säuren, je nach ihrer Acidität, einen mehr oder weniger langsamen, und Salzsäure einen fast sofortigen Zerfall herbeiführen. Auch Reagentien wie Jod und Acetylchlorid veranlassen dieselbe Zersetzung. Bei der Einwirkung von Chloressigester auf die Natrium-Alkylmalonester ist nicht nur eine zweifache Substitution des Essig-esterradicals constitutiv ausgeschlossen, sondern der Versuch zeigte, dass die Additionsproducte stabilere Verbindungen darstellen. So gelang es z. B. nicht, aus Chloressigester und in Aether hergestelltem Natrium-Malonester ein Additionsproduct zu erhalten, während aus Natrium-Aethylmalonester ein solches leicht darzustellen ist.

In dieser Untersuchung sind solche Derivate aus den Natriumderivaten von Methyl-, Aethyl- und Propyl-Malonester dargestellt und auf ihre Beständigkeit gegen Reagentien untersucht worden. Die Additionsproducte sind alle ungemein empfindlich gegen Wasser; eine geringe Menge desselben genügt, um den Zerfall unter Abscheidung von Kochsalz quantitativ herbeizuführen. In Betreff der relativen Stabilität dieser Alkylderivate in Benzollösung gegen andere Lösungsmittel, kann man im allgemeinen angeben, dass sie mit steigendem Kohlenstoffgehalt, daher mit den basischen Eigenschaften des Natriumderivates, zunimmt. Auch bei diesen Verbindungen hat es sich herausgestellt, dass Benzol eine gegen Zerfall stark schützende Wirkung ausübt; nach Verjagen des Benzols bleiben gelblich-rothe oder rothe, dicke Oele zurück, welche so viel leichter zersetzbar sind, dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen Leichtigkeit des Zerfalls und Constitution nicht ermittelt werden konnte.

Aus Natracetessigester, sowie dessen Alkylderivaten und Chloressigester lassen sich ebenfalls Additionsproducte darstellen; auch bei diesen Verbindungen nimmt die Stabilität mit der Basicität des Natriumsalzes zu. In Benzol-, nicht aber in Aether-Lösung liess sich ein Additionsproduct aus Natracetessigester gewinnen; mit Natrium-Aethylacetessigester entsteht ein solches nicht nur in Gegenwart von beiden Lösungsmitteln, sondern es ist überhaupt der beständigere Körper. In ihrem Verhalten sind diese Körper den Malonesterderivaten anzureihen.

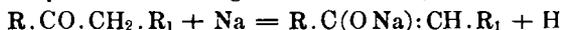
Man steht also der merkwürdigen Thatsache gegenüber, dass bei Gegenwart von schwach dissociirenden Lösungsmitteln aus Natriummalon-, sowie aus Natracetessig-Ester und dessen Alkylderivaten, und Chloressigester Additionsproducte erhalten werden können, in denen die positive Energie des Metalls neutralisirt ist, ohne dass Natriumchlorid präformirt wurde. Im Anfang dieser Mittheilung ist hervorgehoben, dass die Entstehung von C-Derivaten aus solchen Natrioxy-Verbindungen auf zweierlei Weise erklärt werden kann.

Nach der älteren Interpretation¹⁾ ist die Einwirkung von Chloressigester auf Natracetessigester auf folgende Weise darzustellen:



Es ist nicht zu verkennen, dass das thatsächlich Bekannte mit einer solchen Auffassung in guter Uebereinstimmung steht. Die Verwandtschaften der freien Energien an den relativ positiven (CONa) und den negativen (CH) ungesättigten Gruppen reichen aus, um Chloressigester in einen negativen (Cl) und relativ positiven (CH₂·COOC₂H₅) Antheil zu zerlegen. Ein solches Additionsproduct könnte neutral reagiren, und die sonst bei organischen Reactionen nicht auftretende, relative Stabilität der Gruppierung C(ONa)(Cl) würde man der Anwesenheit eines nur schwach dissociirenden Solvens und einer constitutiven Function, daher einer ungewöhnlich ausgebildeten Verwandtschaft von Natrium zu Sauerstoff und Chlor zu Kohlenstoff zuschreiben. Obwohl die zweite auf das Verhalten von Natracetessigester und verwandten Körpern gegen Phenylisocyanat gegründete Auffassungsweise an und für sich mit der Entstehung eines solchen Additionsproductes unvereinbar ist, kann man doch auf diese Weise eine Vorstellung von dem experimentell bewiesenen Ablauf der Reaction gewinnen, wenn man die erste Stufe jeder chemischen Umsetzung, daher das durch die Verwandtschaft der freien Energien der auf einander wirkenden Moleküle entstehende Kekulé'sche Polymolekül²⁾, mit in Betracht zieht. Nimmt man an, dass bei der Verschmelzung des Natracetessig- und Chloressig-Esters die freie positive und negative Energie dieser Moleküle gut ausgeglichen wird, so könnte ein solches Additionsmolekül die Eigenschaften des beschriebenen Körpers aufweisen. Man kann aber von jeder Vorstellung über den inneren Verlauf solcher Umsetzungen absehen und aus den Energie- und Affinitäts-Verhältnissen herleiten, dass die Bildung von C-Derivaten bei diesen Vorgängen dem Entropiegesetz entspricht.

Es ist experimentell nachgewiesen worden³⁾, dass die Umsetzung:



nur dann vollzogen werden kann, wenn die Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff der Carbonylgruppe die des Wasserstoffes zur Methingruppe überwinden kann. Mit Eintritt des Natriums in das

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 473 [1888].

²⁾ Kekulé, Lehrbuch d. organ. Chem. 1, 142; Michael, diese Berichte 34, 4028 [1901].

³⁾ Michael, diese Berichte 33, 3733 [1900]; 38, 1932 [1905]; Journ. für prakt. Chem. N. F. 68, 493 [1903].

Molekül findet nicht nur eine Aenderung in den Affinitätsverhältnissen des Sauerstoffes und der Kohlenstoffe gegen die Alkylgruppe eines Alkyljodids, sondern in der Vertheilung der potentiellen Energie der Atome statt, indem mit Verschwinden des Carbonyls diese hauptsächlich an dem ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-System ($C:C$) auftritt¹⁾; indessen auch am Natrium ist eine Stelle, wo freie Energie in beträchtlichem Maasse vorhanden sein kann.

Es ist in der organischen Chemie eine allgemeine Erscheinung, dass die Einführung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff die so stark ausgeprägte Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff im Verhältniss zum negativen Einflusse vermindert²⁾. Indem das Natrium die negative Wirkung von $R.CO$ und R_1 neutralisirt, erhält der Methinkohlenstoff eine grosse Verwandtschaft zur Alkylgruppe, welche um so wirksamer ist, da seine Energie nun reichlich im potentiellen Zustand vorhanden ist. Dagegen wird nicht nur die vorher freie Energie des Sauerstoffes z. Tb. in gebundene Energie und Wärme verwandelt, sondern sein negativer Charakter wird durch den Einfluss des Metalles stark herabgesetzt, wodurch seine Affinität zur Alkylgruppe wesentlich abnehmen muss. Der zweite thermische Factor, welcher bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf Natrium-Malonester in Betracht kommt, wird durch die Frage beeinflusst, ob die Gesamtenergie der Atome in der Alkylgruppe durch Bindung an den Methinkohlenstoff vollständiger als an den Sauerstoff in gebundene Energie und Wärme übergeben würde, eine Frage, die zur Erscheinung der Tautomerie³⁾ in innigster Be-

¹⁾ Geht man von folgender Ansicht (Journ. für prakt. Chem. N. F. 68. 439) aus: »Die Valenz eines Atoms ist lediglich ein rohes Maass für die Resultante der gebundenen, mittelbar und unmittelbar wirkenden, chemischen Kräfte, die am Atom zur Geltung kommen«, so repräsentirt die sogenannte mehrfache Bindung eine Stelle im Molekül, wo potentielle Energie aufgespeichert ist. Besonders bei Kohlenstoffderivaten muss dieses Verhältniss stets in Betracht gezogen werden, da gerade für den an vier einwerthige Elemente gebundenen Kohlenstoff charakteristisch ist, dass seine Energie fast nur im gebundenen Zustand vorhanden ist (vergl. ebenda 495).

²⁾ Es ist bemerkenswerth, dass dieses so wichtige Verhältniss, welches eine so einfache Lösung von vielen sonst unverständlichen organischen Erscheinungen gewährt (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 296–300), so wenig Berücksichtigung gefunden hat.

³⁾ Tautomerie ist eine leicht reversible, atomare, intermolekulare Neutralisationserscheinung, die durch Stellungsänderung von Wasserstoff zur Geltung kommt. Merotropie [vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 42, 19: 46, 208: 60, 287 (Fussnote)] ist eine irreversible, durch Heranziehung fremder chemischer Kräfte mit Structuränderung im Molekül vor sich gehende Neutralisationserscheinung.

ziehung steht. Da die Enolconstitution des Malonesters labil ist und die Ersetzung eines Wasserstoffes der Methylene- durch die positivere Alkyl-Gruppe den negativen Typus der Verbindung noch vermindert, so muss die Anlagerung des Alkyls an den ungesättigten Methinkohlenstoff eine vollständigere atomare Neutralisirung herbeiführen, als an den Sauerstoff des Natriummalonesters, daher auch eine vollkommene gegenseitige Ueberführung der Gesamtenergie der Atome der C_nH_{2n+1} -CH-Gruppe und der von den negativen Gruppen in gebundene Energie und Wärme. Obwohl diese Betrachtungen auf dem Boden unserer experimentellen Kenntnisse stehen, wurden neue Versuche angestellt, um sie durch das Experiment weiter zu bestätigen.

Der Ersatz von einem Wasserstoffatom im Natriummethylat und Natriumäthylat durch die negative Carbäthoxylgruppe geht nicht nur theilweiser Ueberführung der freien Energie des Metalles in gebundene Energie und Wärme vor sich, sondern es findet, da das Natrium im Natrium-Glykollsäureester und Natrium-Milchsäureester nicht neutralisirt ist, der gleiche Vorgang mit dem daran gebundenen Sauerstoff statt. In Folge dieser Herabsetzung der freien Energie an Sauerstoff und Natrium, daher an den Stellen in den betreffenden Verbindungen, wo der Angriff eines Alkyljodids erfolgen muss, liess es sich voraussehen, dass die Natriumderivate der Ester gegen Methyljodid und Aethyljodid stabiler als die Alkoholate sind. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung, denn die Natriumderivate der Glykollsäure- und Milchsäure Ester werden viel schwieriger als Natriummethylat und Natriumäthylat von Methyljodid und Aethyljodid angegriffen. Einen weiteren Verlust an freier Energie erleidet das Metall und der daran gebundene Sauerstoff des Natrium-Milchsäureesters durch Verwandlung der Methyl- in die Carbäthoxyl-Gruppe. Auch dieser Schluss wurde durch das Experiment bestätigt, da Methyljodid und Aethyljodid leichter auf Natrium-Milchsäure- als auf Natrium-Tatronsäure-Ester einwirken.

Man kann Natrium-Malonester als aus Natriumpropylat entstanden denken, indem die Wasserstoffe, bis auf ein Atom, durch negative Gruppen¹⁾ ersetzt sind:



Wenn es daher auf die directe Ersetzung des Natriums durch eine Alkylgruppe ankäme, so müsste dieser Vorgang viel schwieriger beim Natrium-Malonester als beim Natriumpropylat stattfinden. Der Versuch wurde nicht nur mit dem Propylat, sondern gleichzeitig mit

¹⁾ Bekanntlich tritt ein ungesättigtes Doppelkohlenwasserstoff-System als negatives Radical auf.

Natriummethylat und Natriumäthylat angestellt. In allen Fällen zeigte es sich, dass Methyljodid und Aethyljodid in alkoholischer Lösung viel leichter auf den Ester als auf die Alkoholate einwirken. Bedeutend saurer als Malonsäure- ist Acetessigsäure-Ester, und vom Natracetessigester konnte man mit Sicherheit annehmen, dass bei Anwendung von Methyljodid die directe Substitution des Metalles durch Methyl nur bei erhöhter Temperatur und mit geringer Ausbeute an *O*-Methylderivat vollbracht werden konnte. Anstatt einer endothermischen, handelt es sich aber um eine stark exothermische Umsetzung, und die Bildung des *C*-Methylderivates erfolgt ungleich leichter als die Aetherbildung bei den angeführten Alkoholaten.

Betrachtet man daher die *C*-Synthesen aus Alkylhaloïden und Verbindungen wie Natriummalon- und Natracetessig-Ester, die das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, vom Gesichtspunkt der Energieverhältnisse und des Neutralisationsgesetzes, so handelt es sich nicht um anomale, sondern um gesetzmässige Vorgänge¹⁾.

Chloressigester und Natrium-Malonester.

Auf in Aether dargestellten Natrium-Malonester wirkt Chloressigester langsam bei gewöhnlicher Temperatur ein; nach zehn Tagen wurde die ätherische Lösung farblos und neutral, und der gelblich gefärbte Niederschlag bestand grösstentheils aus Kochsalz. Höchst bemerkenswerth ist der Unterschied, der hervortritt, wenn man anstatt Aether trocknes Benzol anwendet. Das Natrium wirkt langsamer auf eine benzolische als auf eine ätherische Malonesterlösung, und das Natriumderivat haftet fester am unangegriffenen Draht. In Folge dessen muss man die Vollendung der Umsetzung durch Umrühren mit einem Glasstab, Stehenlassen und Wiederholung der Operation, bis das Metall verschwunden ist, zu Stande bringen. Auch die Einwirkung des Chloressigesters verläuft in Benzol weniger schnell als in ätherischer Lösung; nach 12 Stunden war nur etwa die Hälfte des Natriumderivates in Lösung gegangen, in einem Tage war es zum grösseren Theil verschwunden. Das Rohr, dessen Inhalt eine gelbliche Farbe hatte, wurde 8 Stunden auf 80° erhitzt; am Boden hatte sich eine geringe Menge einer amorphen Substanz abgesetzt. Die Lösung war klar und hatte eine schwach röthlich-gelbe Farbe angenommen; beim durchfallenden Lichte war sie schwach opalisirend. Sie zeigte sich als neutral gegen Lakmus.

Die aus 3 g Malonester dargestellte benzolische Lösung des Additionsproductes wurde in eine Stöpselflasche gebracht, zwei Tropfen Wasser zugefügt

¹⁾ Vergl. diese Berichte 38, 29 [1905].

und geschüttelt. Die Lösung wurde bald trübe, und ein weisser Niederschlag fing an sich abzusetzen, welcher ziemlich rasch zunahm. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, der Niederschlag zunächst mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Dieser Körper war fast reines Kochsalz und wog 1.07 g (Theorie 1.14 g).

Obwohl der obige Versuch keine andere Deutung zulässt, als dass das primär gebildete Product durch Zufügung des Wassers einem Zerfall unterliegt, so wurden die Löslichkeitsverhältnisse des Kochsalzes in Benzol bei Gegenwart von Aethenyltricarbonsäureester untersucht. Zunächst wurde eine solche Lösung mit zwei Tropfen Wasser versetzt und nach Ausscheidung des Kochsalzes in ein Rohr gebracht, dasselbe zugeschmolzen und bei verschiedenen Temperaturen bis auf 250° erhitzt. In keinem Fall gelang es, das Kochsalz auf diese Weise wieder in Lösung zu bringen. Auch beim Erhitzen von Natriumchlorid, Aethenyltricarbonsäureester und Benzol im zugeschmolzenen Rohr bis zu 250° blieb das Salz ungelöst.

Zur Darstellung des Additionsproductes erhitzt man den in sechs Theilen Benzol dargestellten Natriummalonester mit Chloressigester (etwa 0.2 g mehr als die theoretische Menge) im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis die Lösung neutral oder fast neutral wird¹⁾, wobei sich wenig einer amorphen, orange gefärbten Substanz allmählich absetzt.

In benzolischer Lösung kann Chloressig-Natriummalon-Ester²⁾ Monate lang aufbewahrt werden; im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, fängt der Zerfall in Kochsalz bei etwa 150° an und wird erst bei 200° vollendet. Auch gegen die gewöhnlichen, dissociirenden Lösungsmittel weist diese Lösung eine auffallende Stabilität auf. Entfernt man das Lösungsmittel durch Erhitzen der Lösung im Vacuum (12 mm), wobei das Luftrohr mit einem Phosphorpenoxyd-Trockenrohr in Verbindung war, zunächst auf 40°, dann durch halbstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade, so bleibt eine gelbliche, oder gelblich rothe, dicke Flüssigkeit zurück, die sich beim Stehen mit einem Häutchen bedeckt und nun eine weit geringere Beständigkeit gegen Reagentien zeigt. Im Vacuum verliert bei Zimmertemperatur dieses Oel in den ersten Tagen etwas rascher, dann sehr langsam an Gewicht, was wohl durch die schneller vor sich gehende Verflüchtigung des vorhandenen Malonesters bedingt wird: nach vier-

¹⁾ Merkwürdiger Weise ist die Lösung, die man auf diese Weise erhält, tiefer orange gefärbt als die im zugeschmolzenen Rohr erhaltene. Bei diesen Versuchen ist auf Reinheit und vollkommene Trockenheit der Substanzen und Gefässe möglichste Sorgfalt verwandt worden.

²⁾ Durch diese Bezeichnung sollen nur die Bestandtheile der Verbindung zum Ausdruck kommen.

monatlichem Stehen im Vacuum fand noch Gewichtsverlust statt. Beim andauernden Erhitzen im Vacuum bei 100° blieb als Rückstand mit wenig einer organischen Substanz verunreinigtes Kochsalz zurück.

1.4229 g Oel, im Schiffschen, verlor (im Zulkowsky'schen Apparat) nach 10 Minuten bei 56° (Acetondampf, 12 mm Druck) 0.231 g; nach nochmals 10 Minuten 0.003 g und bei der Wiederholung 0.0024 g an Gewicht. Das Oel wurde etwas dicklicher, löste sich aber noch vollkommen in trockenem Benzol. 1.112 g von diesem Präparat wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, das Oel abfiltrirt und das Filtrat zur Natrium- und Chlor-Bestimmung benutzt.

1.1129 g Sbst.: 0.2528 g Na_2SO_4 , 0.1235 g Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{ClNa}$. Ber. Cl 11.5, Na 7.5.

Gef. » 11.1, » 7.3.

Eine zweite Probe wurde nach halbstündigem Erhitzen im Acetondampf (12 mm) zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt:

0.470 g Sbst.: Erniedrigung 4.67°; Lösungsmittel: 13.059 g Benzol.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{ClNa}$. Ber. 304.5. Gef. 300.0.

Die Substanz wurde weitere 15 Minuten im Acetondampf (12 mm) erhitzt und zu einer zweiten Bestimmung angewandt:

0.321 g Sbst.: Erniedrigung 4.875°; Lösungsmittel: 12.682 g Benzol.

Ber. 304.5. Gef. 306.2.

Sämmtliche Versuche, die Stellung des Natriums und des Chlors zu ermitteln, sind an der Tendenz des Körpers, in Natriumchlorid zu zerfallen, gescheitert. Trocknes Kohlenstoffdioxid auf die Lösung in Benzol ist ohne Wirkung, dagegen gab durch Phosphorpentoxyd scharf getrocknete Salzsäure nach kurzem Durchleiten eine Fällung von fast reinem Natriumchlorid in fast quantitativer Menge. Durch Zusatz von Eiaessig (100-proc.) wird die klare Benzollösung sofort weiss und trübe; nach einigen Minuten begann sich ein weisser Niederschlag abzusetzen, der beim Stehen zunahm und aus Natriumchlorid und einer in Gruppen von Nadeln krystallisirenden Substanz bestand. Diese war in so geringer Quantität vorhanden, dass Absonderung nicht gelang.

Zu einem Rohr, dessen Inhalt aus Chloressig-Natriummalon-Ester bestand¹⁾, der aus 3 g Malonester in Benzol dargestellt war, wurden 1.5 g reines Acetylchlorid (salzsäurefrei) gefügt und das Rohr, unter Ausschluss von Feuchtigkeit, zugeschmolzen. Die Flüssigkeit wurde sofort dickflüssiger und weniger klar, aber nach kurzem Stehen nahm sie die frühere Consistenz und Durchsichtigkeit an, wobei sich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages ausschied. Da nach einer Woche bei Zimmertemperatur keine weitere Aenderung stattfand, wurde das Rohr zunächst auf 45°, dann auf 75° erhitzt, wobei die Fällung nur wenig zunahm. Nach achtstündigem Er-

¹⁾ Um Zutritt von Feuchtigkeit möglichst abzuhalten, wurde in den folgenden Versuchen ein so chargirtes Rohr angewandt.

hitzen auf 100° hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet, welcher, nach Abfiltriren und Auswaschen mit trockenem Aether, 0.799 g wog und aus fast reinem Natriumchlorid (Theorie 1.099 g) bestand.

Einem zweiten Rohr wurde 0.5 g Jod (Theorie für 0.43 g Na: 2.35 g J) zugesetzt und der Inhalt bis zu dessen Lösung durchgeschüttelt. Es bildete sich ein dicker, scheinbar amorpher Niederschlag, welcher beim Stehen theilweise in Lösung ging, indem die Flüssigkeit mehr dünnflüssig wurde. Das Rohr wurde bei verschiedenen Temperaturen bis auf 120° erhitzt; der Niederschlag nahm zu, ohne dass das Halogen verbraucht wurde.

Auch Versuche, welche darauf hinielien, das Chlor durch Acylradicale zu ersetzen, sind erfolglos geblieben.

Der Inhalt eines Rohres wurde mit 4.3 g trockenem benzoësaurem Silber vermischt; da ein steifes Gemisch entstand, wurden noch 20 g Benzol zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine oder sehr geringe Umsetzung statt, die erst nach 8 Stunden im kochenden Wasserbade vollendet war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, auf einem Thonteller getrocknet und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Derselbe bestand aus einem Gemisch von Silberchlorid und Natriumbenzoat in theoretischen Quantitäten. Das Filtrat war frei von Halogen und Natrium.

Ein anderer Versuch mit essigsäurem Silber ergab ein analoges Resultat.

Chloressigester und Natrium-Aethylmalonester.

Zur Darstellung einer neutralen Lösung des Chloressig-Natriumäthylmalon-Esters in Aether muss ein kleiner Ueberschuss des Chloressigesters angewandt und das Gemisch längere Zeit erhitzt werden, wobei sich meistens ein geringer Niederschlag absetzt und die Lösung eine schwach opalisirende Schwefelfarbe annimmt, oder das Gemisch muss im zugeschmolzenen Rohr auf 50–60° erhitzt werden. Im letzten Falle erhält man eine Lösung, die im reflectirten Lichte milchig und gelblich ist, während sie im durchfallenden Lichte fast chromgelb erscheint. In Gegenwart von Aether ist die Substanz ziemlich beständig, indessen findet im zugeschmolzenen Rohr langsame Zersetzung bei 100° statt. Sehr empfindlich ist die Lösung gegen Wasser; Zusatz einer sehr geringen Menge reicht aus, um Natriumchlorid fast quantitativ abzuschneiden. Beim Verdunsten des Aethers im Vacuum blieb ein milchiges oder gelbliches, fast gallertartiges Oel zurück, das nicht zum constanten Gewicht gebracht werden konnte. Die zur Natriumbestimmung benutzte Probe stand 3 Stunden unter fortwährendem Evacuiren im Vacuum (12 mm).

1.2848 g Sbst.: 1.2714 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{ClNa}$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.8.

Da Chloressig-Natriumäthylmalon-Ester nicht gereinigt werden kann, so wurde, zur Beurtheilung der Frage der Einheitlichkeit des

Körpers, die mit Anwendung reinen Aethylmalonesters hergestellte, ätherische Lösung zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Da nach Ansäuern, Ausziehen des alkalischen Extractes mit Aether und Verdunsten wenig eines Oeles zurückblieb, so hatte Verseifung bei der Einführung des Essigesterradicals nur im geringen Verhältniss stattgefunden. Der neutrale Antheil (22.3 g) wurde im Vacuum (8.5 mm) fractionirt: 60—125°: 1 g; 140—146°: 2.2 g; 146—152° (grösstentheils 146—148°): 16.9 g; 152—170°: 1.3 g; 170—180°: 0.5 g.

Demnach handelt es sich bei der Umsetzung von Chloressig- mit Natriumäthylmalon-Ester in ätherischer Lösung um eine ziemlich glatte Reaction.

Leichter als in Aether ist eine neutrale Lösung des Additionsproductes in Benzol darzustellen. Beim Zusatz des Chloressigesters geht der Natrium-Aethylmalonester (auf 5 g Aethylmalonester wurden 25 g Benzol angewandt) schnell in Lösung, wobei diese sich fast zum Kochen erhitzt. Die gelbe Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, dabei wird sie zunächst orange, dann roth. Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Lösung meistens neutral, anderenfalls setzt man einige Tropfen des Chloressigesters hinzu und erhitzt wieder. Auch bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Benzollösung neutral, und in diesem Falle ist sie orange anstatt roth.

In allgemeinen decken sich die Eigenschaften dieser Lösung mit denen, welche die Benzollösung von Chloressig-Natriummalon-Ester zeigt. Auch bei diesem Additionsproduct bewirken Spuren von Wasser sofort den Zerfall in Natriumchlorid. Beim Zusatz einer geringen Menge von Jod wurde die Lösung dickflüssiger, darauf scheidet sich ein anscheinend amorpher Niederschlag ab. Auf das Natrium wirkte das Halogen wahrscheinlich nicht ein, da die Farbe erst nach sehr langem Stehen verschwand. Durch Acetylchlorid ging die rothe in eine strohgelbe Farbe über, worauf sich Natriumchlorid langsam ausschied. Dieselbe Zersetzung bewirkte Salzsäure, nur ging sie in diesem Fall schnell von statten.

Nach dem Verjagen des Benzols, zuletzt durch halbstündiges Erhitzen auf 100° im Vacuum, blieb eine dicke, rothe Flüssigkeit zurück, die sich in Benzol wieder zu der beständigen rothen Lösung auflöste. Wird sie mit absolutem Aethylalkohol umgerührt, so bildet sich schnell ein anscheinend amorpher, bräunlich rother Niederschlag, welcher allmählich weiss wird und nun aus nicht ganz reinem Natriumchlorid besteht. Die gleiche Wirkung übte absoluter Methylalkohol aus, nur ging die Aenderung bedeutend schneller vor sich. Viel beständiger war die Substanz in Aether- und Essigester-Lösung, die eine milchig

falbe Farbe besitzt und aus der sich erst nach einem Tage ein geringer Niederschlag ausschied.

Das zur Molekulargewichtsbestimmung angewandte Oel wurde 40 Minuten im Vacuum (12 mm) im Acetondampf (bei langsamem, trockenem Luftstrom) erhitzt.

0.7685 g Sbst.: Erniedrigung 3.339°, Lösungsmittel 12.6318 g Benzol.
 $C_{13}H_{22}O_6ClNa$. Ber. Na 332.5. Gef. Na 316.8.

Zu der Benzollösung wurden zwei Tropfen Wasser gesetzt und der nach einigen Tagen abfiltrirte Niederschlag, zunächst mit Benzol, dann mit Aether abgewaschen.

0.7685 g Sbst.: 0.1317 g NaCl.
 $C_{13}H_{22}O_6ClNa$. Ber. NaCl 17.6. Gef. NaCl 17.1.

Chloressigester und Natrium-Methylmalonester.

Obwohl sich die Reaction schon bei Zimmertemperatur zum weit-aus grösseren Theil vollendete, wurde das Gemisch auch nach längerem Sieden nicht neutral. Selbst in Benzollösung ist es in diesem Falle schwieriger als mit Natrium-Aethylmalonester, eine neutrale Lösung zu erhalten. Der Vorgang verläuft wie beim Aethylderivat; die zuerst gelbe Lösung wurde beim Erhitzen auf dem Wasserbade orange. Nach drei Stunden zeigte die Lösung nur sehr schwache alkalische Reaction, die beim weiteren Erhitzen allmählich verschwand; gleichzeitig bildete sich in geringer Menge ein anscheinend amorpher Körper. Nach Verjagen des Benzols im Vacuum blieb ein dickes Oel zurück, das, wie die vorhergehend beschriebenen, analogen Verbindungen, durch Wasser, Methylalkohol und Alkohol in Natriumchlorid und den substituirten Malonester zerfiel.

Chloressigester und Natrium-Propylmalonester.

In ätherischer Lösung wirkt Chloressigester leicht auf das Natriumderivat ein; die Addition geht zum grösseren Theil bei Zimmertemperatur vor sich, wobei man eine klare, gelbe Lösung erhält. Auch in diesem Falle war völlige Neutralität erst durch längeres Erwärmen herbeizuführen, das die Bildung von wenig eines Niederschlags mit sich brachte. In Benzol handelte es sich zunächst um eine orangefarbene Lösung, deren Farbe beim Erhitzen in roth überging, und die nach 8 Stunden neutral war. Das beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende, dicke, rothe Oel verhielt sich gegen Reagentien wie die schon beschriebenen Additionsproducte.

Verhalten der Chloressig-Natriumalkylmalon-Ester.

Beim Erhitzen von Proben der drei Verbindungen in Benzollösung in zugeschmolzenen Röhren zeigte sich kein wesentlicher Un-

terschied in ihrem Verhalten; die Zersetzung in Natriumchlorid fing bei 120–140° an und war erst gegen 200° eine vollständige.

In den folgenden Versuchen wurden gleichzeitig je 1 ccm der bei den Synthesen erhaltenen Benzollösungen mit 0.5 ccm des Reagens versetzt.

Methylalkohol.

Methylderivat. Klare Lösung, die nach einem Tage milchig wurde; nach 5 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag abgesetzt. Nach 3 Monaten war ein voluminöser, gelber Niederschlag entstanden.

Aethylderivat. Wenig getrübe Lösung, nach einem Tage eine fast weisse, schwere Fällung.

Propylderivat. Klare Lösung, die sich erst nach etwa 5 Tagen trübte und nach 10 Tagen einen Niederschlag gab. Nach 3 Monaten wie das Methylderivat.

Gegen Aethylalkohol verhielten sich die Lösungen in gleicher Weise, nur ging der Zerfall langsamer von statten.

Aether.

Methylderivat. Getrübe Lösung, aus welcher nach 1 Tage ein geringer Niederschlag ausfiel; in 5 Tagen war viel von einem orangefarbenen Körper, nach 3 Monaten ein voluminöser, gelblicher Niederschlag entstanden.

Aethylderivat. Wie beim Methylderivat, nur ging die Zersetzung langsamer vor sich. Nach 3 Monaten ein fast weisser Niederschlag.

Propylderivat. Klare Lösung, die nach 5 Tagen keine Aenderung erlitt. Nach 3 Monaten ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag.

Essigester.

Methylderivat. Sehr geringer gelber Niederschlag; nach 5 Tagen wurde die Lösung trübe, ohne dass eine weitere Ausscheidung stattfand. Nach 3 Monaten ein gelblicher, voluminöser Niederschlag.

Aethylderivat. Klare Lösung, die milchig wurde; nach 10 Tagen eine geringe Fällung. Nach 3 Monaten ein weisser, schwerer Niederschlag.

Propylderivat. Klare Lösung, die sich in 10 Tagen nicht änderte. Nach 3 Monaten ein voluminöser, orangefarbener Niederschlag.

Chloroform.

Bei allen drei Derivaten blieben die Lösungen mehrere Tage klar; nach 3 Monaten entstand aus dem Aethylproduct ein weisser Niederschlag und aus den anderen Derivaten voluminöse, gefärbte Fällungen.

Aus diesen und den schon beschriebenen Versuchen über das Verhalten der benzolfreien Körper geht deutlich die gegen Zersetzung stark schützende Wirkung des Benzols hervor, nur beim Wasser kommt sie nicht zum Vorschein. Die Alkohole bedingen eine langsame Zersetzung, hingegen üben Essigester und Chloroform nur einen

sehr schwach dissociirenden Einfluss aus. Im allgemeinen stellt das Propylderivat den beständigsten Körper dar.

Chloressigester und Natracetessigester.

In Gegenwart von trockenem Aether ist die Einwirkung bei Zimmertemperatur sehr langsam; beim Erwärmen des Gemisches setzte sich Natriumchlorid in reichlicher Menge ab. Auch auf in Benzol dargestellten Natracetessigester wirkt Chloressigester bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; aber nach sechsstündigem Erhitzen des Gemisches zeigte die orange Flüssigkeit nur sehr schwache alkalische Reaction.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Benzollösung mit dem gleichen Volumen der angeführten Reagentien versetzt.

Methylalkohol. Sofort trübe und nach zwei Tagen ein in der farblosen Flüssigkeit suspendirter, gelber Niederschlag, welcher nach 15 Tagen dichter und weiss wurde.

Aethylalkohol. Wie mit Methylalkohol, nur dass die Flüssigkeit und der Niederschlag gefärbt blieben.

Aether. Wie mit Methylalkohol, nur wurde der Niederschlag nicht ganz weiss.

Essigester. Wie mit Aethylalkohol.

Chloroform. Schwache Trübung. Erst nach 4 Tagen ein geringer Niederschlag, welcher sehr langsam zunahm.

Zusatz von Spuren Wasser reichten hin, um die Kochsalzabspaltung sofort herbeizuführen.

Nach Verjagen des Benzols und halbstündigem Erhitzen des Rückstandes auf 100° im Vacuum (12 mm) blieb der Chloressig-Natracetessig-Ester als eine dicke, orange, schwach milchige Flüssigkeit zurück, die zu den folgenden Versuchen diente.

Benzol. Fast klare Lösung, woraus sich beim Stehen ein geringer Niederschlag ausschied.

Methylalkohol. Starke Trübung; nach einer Stunde ein bedeutender Niederschlag, welcher nach 6 Tagen noch gelblich war.

Aethylalkohol. Wie mit Methylalkohol, nur dass die Fällung compact und weiss wurde.

Aether und Essigester. Wie mit Methylalkohol.

Chloroform. Wenig getrübe Lösung, woraus erst nach mehreren Tagen ein geringer, gelblicher Niederschlag fiel.

Der Körper ist demnach bedeutend leichter zersetzlich, als einer der oben beschriebenen Malonesterderivate.

Chloressigester und Natrium-Aethylacetessigester.

Die Zunahme der Beständigkeit der Additionsproducte in der Malonesterreihe durch Einführung von Alkyl an die Stelle von Wasser-

stoff zeigt sich beim Acetessigester. Beim Aethylacetessigester lässt sich das Additionsproduct auch in Aether darstellen.

Von Wasser wird das Additionsproduct sofort, von Methyl- und Aethyl-Alkohol langsam zersetzt. Nach Verjagen des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstandes im Vacuum auf dem Wasserbade blieb eine fast rothe, dicke Flüssigkeit zurück, die von Methylalkohol und Essigester klar aufgenommen, aber beim Stehen zersetzt wurde.

Vergleich zwischen der Leichtigkeit der Bildung von O- und C-Alkylderivaten.

In der ersten Versuchsreihe wurden, in Kolben von möglichst gleicher Grösse, die mit Rückflusskühlern versehen waren, je 0.8 g Natrium in 11.1 g Methylalkohol (I), 11.6 g Aethylalkohol (II), 12.1 g Propylalkohol (III), 12.1 g Isopropylalkohol (IV) und 14.1 g Milchsäureäthylester (V) aufgelöst; ferner wurden zu drei Kolben, die je eine Auflösung von 0.8 g Natrium in 10 g Aethylalkohol enthielten, 4.5 g Acetessigester (VII), 5.4 g Tartronsäureäthylester (VI) und 5.6 g Malonsäureester (VIII) gefügt. Die Kolben enthielten daher, neben 10 g eines Alkohols, die 0.8 g Natrium entsprechende Menge der Natriumderivate der betreffenden Verbindungen. In jeden der Kolben wurde ein Thermometer gesenkt, und, nach Zusatz von 5.2 g Methyljodid, die Temperaturänderungen nach gewissen Zeitintervallen gemessen.

Uebersicht der Einwirkung von Methyljodid.

Zeitverlauf in Minuten	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	0.5 ⁰	3 ⁰	1.5 ⁰	0 ⁰	1 ⁰	0 ⁰	5 ⁰	6 ²⁰
6	10	22	14	1	5	0	24	48
8	14.5	29	20	1	6.5	0.5	53	40
12	20.5	28	27	4	8	0.5	43	32
20	15	20	23	14	8	1	25	22

Es tritt bei diesen Versuchen¹⁾ klar hervor, dass ein grosser Unterschied zwischen der Leichtigkeit der Methylierung beim Natrium-

¹⁾ In Betreff der Geschwindigkeit der Aetherbildung bei den drei ersten Alkoholaten stimmen die Resultate mit denen von Hecht, Conrad und Brückner (Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 298) überein. Eine bemerkenswerthe Ausnahme scheint beim Natriumisopropylat (IV) vorzuliegen, denn die Reaction ging zunächst langsam vor sich; nach Verlauf von zwölf Minuten war die Temperaturerhöhung geringer als beim Natrium-Milchsäureester. Dieses anomale Verhalten des Isopropylats ist unzweifelhaft durch die merkwürdige Eigenschaft des Körpers, sich mit Isopropylalkohol zu einem festen Körper zu ver-

Malon- und Natracetessig-Ester und andererseits den betreffenden Natriumcarbinolaten herrscht. Malonester ist von sauererer Natur als «Milchsäureester, trotzdem wirkt Methyljodid auf das Natriumderivat ersteren Esters ungleich heftiger ein; nach einigen Minuten reagiert das Gemisch neutral, während das Gemisch beim Natrium-Milchsäureester noch nach mehrtägigem Stehen stark alkalisch war. Etwas langsamer als auf Natrium-Malonester wirkt Methyljodid auf Natracetessigester ein; nach fünf Minuten war die Umsetzung jedoch vollendet, und das Gemisch war neutral. Analog, wie oben beim Methyljodid beschrieben, wurde das Verhalten von Aethyljodid untersucht.

Es wurden Lösungen von 0.8 g Natrium in 11.6 g Aethylalkohol (I), 12.1 g Propylalkohol (II), 13.5 g Glykolsäureäthylester (III) und 14.1 g Milchsäureäthylester (IV) verglichen mit einer solchen von 0.8 g Natrium in 10 g Alkohol, zu welcher 5.6 g Malonester (V) zugefügt wurden.

Uebersicht der Einwirkung von Aethyljodid.

Zeitverlauf in Minuten	I	II	III	IV	V
4	0 ⁰	0 ⁰	0 ⁰	0 ⁰	17 ⁰
6	0.5	0.5	0	0	45
10	2	2	0	0	34
20	5	4	0	0	23
40	7	5	0	0	7

Die ausgeführten Versuche mit Milchsäure- und Malon-Ester sind deshalb nicht ganz vergleichbar, weil das Natriumderivat des Ersteren in Gegenwart der Muttersubstanz, das des Letzteren in Gegenwart des Alkohols vorhanden waren. In den folgenden Versuchsreihen wurde die gleiche Anzahl von Molekülen der Natriumderivate in Gegenwart eines Alkohols der Einwirkung des Methyljodids unterworfen.

I. 0.95 g Natrium in 12.5 g Propylalkohol.

II. 0.49 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Milchsäureester.

III. 0.36 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Malonester.

IV. 0.31 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Aethylmalonester.

einigen (de Forcrand, Compt. rend. 114, 301), bedingt — ein Vorgang, welcher mit Energieverlust verbunden ist. Im vorliegenden Versuche erstarrte die Lösung von 0.8 g Natrium in 12.1 g Isopropylalkohol zu einer festen Masse, auf die Methyljodid zuerst nur langsam einwirkte. Nach Verlauf von 12 Minuten fing das Gemisch an, flüssig zu werden, und dann ging die Umsetzung rascher als beim Natrium-Milchsäureester vor sich.

Zu jedem der Gemische wurde ein Ueberschuss (5.8 g) an Methyljodid hinzugefügt.

Uebersicht mit Methyljodid.

Zeitdauer in Minuten	I	II	III	IV
2	2 ⁰	1 ⁰	3 ²⁰	10 ⁰
4	6	2	28	25
6	22	3	24	23
10	41	6	19	19
20	25	8.5	10	10
30	17	8	7	7

Die Resultate entsprechen den bei den vorübergehenden Versuchen erhaltenen, da die Umsetzungen bedeutend schneller mit dem Natriumderivat des Propylalkohols als dem des Milchsäureesters, aber langsamer als mit Natrium-Malon- und Natrium-Aethylmalon-Ester vor sich gingen.

Welchen grossen Einfluss das Lösungsmittel auf den Verlauf solcher Reactionen ausüben kann, ergibt sich aus den folgenden Versuchsreihen, in denen die Natriumderivate in Gegenwart von wasserfreiem Benzol dargestellt wurden und Methyljodid (5.8 g) in Anwendung kam.

I. 2.5 g Milchsäureester zu einem Gemisch von 0.49 g Natriumdraht und 10 g Benzol hinzugesetzt. Es fand sofort eine energische Reaction statt, und das Metall löste sich unter Bildung einer rothen Lösung.

II. 2.5 g Malonester, 0.36 g Natriumdraht und 10 g Benzol. Das Natriumderivat ist in Benzol nur wenig löslich.

III. 2.5 g Aethylmalonester, 0.31 g Natriumdraht und 10 g Benzol. Das Natriumderivat ist in Benzol ziemlich löslich.

Uebersicht mit Methyljodid.

Zeitdauer in Minuten	I	II	III
2	1 ⁰	1 ⁰	5 ⁰
4	2	2	22
6	3	3	25
8	3	3	22
20	4	4	14

Die Umsetzungen mit Natrium-Milchsäureester und Natrium-Malonester blieben, auch nach eintägigem Stehen, unvollendet, die Gemische wurden aber dann nach kurzem Erhitzen neutral; mit Natrium-Aethylmalonester war Neutralität dagegen schon nach kurzem Stehen eingetreten. Durch den Einfluss der Löslichkeit im Benzol ist demnach beim Natrium-Malonester und Natrium-Aethylmalonester das Verhältniss der Leichtigkeit einer Einwirkung des Jodids nicht nur umgekehrt, sondern es handelt sich bei ersterem Derivat um eine verhältnissmässig träge Reaction. Auch der in Alkohol so bedeutende

Unterschied in der Leichtigkeit der Umsetzung beim Natrium-Milchsäureester und Natrium-Malonester wird durch die Löslichkeit ersteren Derivates aufgehoben.

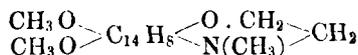
Tufts College, Mass., U. S. A.

562. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Dritte Abhandlung, aus dem chem. Laborat. des physikalischen Vereines zu Frankfurt a./M.]

(Eingegangen am 14. August 1905¹⁾.)

Wie ich durch frühere Untersuchungen²⁾ nachgewiesen habe, steht Thebaïn zu Morphin und Codeïn in naher Beziehung. Während Letztere von einem tetrahydrierten Phenanthren hergeleitet wurden, habe ich Thebaïn als Derivat eines dihydrierten Phenanthrens aufgefasst. Von den drei Sauerstoffatomen des Thebaïns, $C_{19}H_{21}NO_3$, sind zwei als » OCH_3 « vorhanden; von dem dritten habe ich auf Grund der Spaltung des Thebaïns in Thebaol und Methyloxäthylamin angenommen, dass es einem Oxazinring angehört und dementsprechend die Formel:



aufgestellt, welche sich an die von Knorr für Morphin und Codeïn eingeführte Betrachtungsweise anlehnte.

Nun sind in letzter Zeit durch Vongerichten³⁾, Pschorr⁴⁾ und Knorr⁵⁾ verschiedentlich Beobachtungen gemacht worden, welche Zweifel erwecken, ob die bisher vertretene Anschauung in Bezug auf die Bindungsweise des dritten Sauerstoffatoms richtig sei. Ich habe deshalb die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Thebaïn studirt, in der Hoffnung, dabei auf Producte zu stossen, die vielleicht geeignet sein könnten, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern.

Thebaïn reagirt lebhaft mit magnesiummetallorganischen Verbindungen; mit einer aus Brombenzol und Magnesium bereiteten ätherischen Lösung zusammengebracht, verwandelt sich das Alkaloïd glatt in eine Base von der Zusammensetzung $C_{23}H_{27}NO_3$, welche also aus Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, durch Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Benzol entstanden ist und aus später zu erörternden Gründen »Phenyl-dihydrothebaïn« benannt werden soll. Dass bei dieser Addition das dritte

¹⁾ Die Abhandlung konnte durch eine versehentliche, bei der Correctur eingetretene Verzögerung im Ferienheft nicht mehr zum Abdruck gelangen.

²⁾ Diese Berichte 32, 168 [1899]; 30, 1357 [1897].

³⁾ Diese Berichte 33, 355 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 4381 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 3503 [1904].