

Versuche mit Aceton.

IV. Unter denselben Bedingungen wie bei Versuch I und II wurden 2 g palladiertes Nickelpulver (mit 0.09 g Palladium) mit 2.5 g des Esters, der in der fünffachen Menge Aceton gelöst war, zusammengebracht. In der ersten Stunde verschwanden 6 ccm Wasserstoff, dann blieb das Gasvolumen konstant.

V. Eine Wiederholung des Versuchs unter den gleichen Bedingungen ergab dasselbe Resultat.

Während demnach Benzol und Aceton auf das palladierte Nickel antikatalytisch wirken, ergaben unter den gleichen Bedingungen angestellte Versuche, bei denen als Lösungsmittel Äther und Alkohol dienten, daß diese keine passivierende Wirkung auszuüben vermögen. Die Übertragung des Wasserstoffs auf den hierbei zu reduzierenden Ester durch das Palladium verlief glatt bis zu Ende.

Das verschiedene Verhalten von Benzol und Aceton einerseits, von Äther und Alkohol andererseits läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Tendenz des Palladiums zur Adsorption der erstgenannten Lösungsmittel größer ist als für Wasserstoff, während der vom Katalysator adsorbierte Äther oder Alkohol durch Wasserstoff verdrängt werden kann.

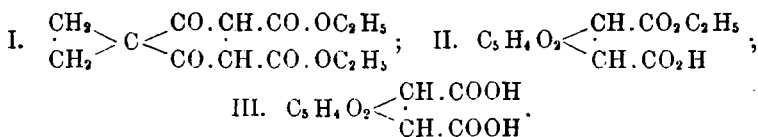
Die Versuche werden fortgesetzt.

136. Dan Radulescu: Synthese spyrocyclischer Verbindungen.

(Eingegangen am 22. März 1911.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich eine Methode zur Synthese homocyclischer Spirane mit zwei Ketongruppen beschrieben. Diese Methode bestand darin, α, α -Polymethylen-dicarbon säureester mit Bernsteinsäureester mittels Natriumamid zu kondensieren, um eine Substanz vom Schema I zu erhalten. An Stelle derselben erhielt ich ein saures, stickstoffhaltiges Produkt, das sich aus dem erwarteten Ester durch Verseifung und durch die Einwirkung des bei der Kondensation entstandenen Ammoniaks gebildet hatte.

Erst kürzlich konnte ich die experimentellen Bedingungen auffinden, unter denen man stickstofffreie Kondensationsprodukte erhalten kann. Gleichzeitig gelang es, die Ausbeute ($1\frac{1}{2}$ —2%) zu verbessern und das Reaktionsprodukt in Form zweier Säuren (II), (III) zu isolieren.



¹⁾ B. 42, 2771 [1909].

Im Reaktionsprodukt sind die Natriumsalze der beiden Säuren und die Natriumverbindung des Succinyl-bernsteinsäureesters enthalten, dessen Bildung durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Natriumalkoholat erklärt ist, das bei der gleichzeitig stattfindenden Verseifung entsteht. Das Gemenge der Natriumsalze wird in Wasser gelöst und läßt sich durch fraktionierte Fällung durch Säuren leicht in die einzelnen Komponenten zerlegen. Durch einmaliges oder höchstens zweimaliges Umkrystallisieren lassen sich für die Analyse genügend reine Produkte erhalten.

Die angegebene Konstitution ergibt sich deutlich aus der Synthese, der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Produkte.

Das Produkt (II) ist eine einbasische, das Produkt (III) eine zweibasische Säure. Die Estersäure (II) verliert beim mehrmaligen Umkrystallisieren aus kochendem Wasser Alkohol und geht in die zweibasische Säure (III) über; diese ihrerseits verwandelt sich durch partielle Veresterung in die Estersäure (II).

Mit Eisenchlorid geben beide Säuren eine sehr empfindliche und intensive Violettfärbung, welche für β -Ketonsäuren charakteristisch ist.

Die Estersäure verliert beim Erhitzen auf 180—190° Kohlensäure und verwandelt sich in ein schon früher¹⁾ beschriebenes blaues Produkt, dessen Konstitution noch völlig unbekannt ist. Wenn die zweibasische Säure auf dieselbe Temperatur erhitzt wird, erleidet sie unter Verlust von Kohlensäure teilweise dieselbe Umwandlung; der größere Teil geht aber unter Wasserabspaltung in ein weißes, unschmelzbares Anhydrid über, das in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Beim Behandeln mit Alkali zersetzen sich beide Säuren fast quantitativ in Bernsteinsäure und Cyclopropan- α, α -dicarbonsäure in äquimolekularen Mengen. Sie addieren keine Halogenwasserstoffsäuren. Durch Brom werden sie unter Entweichen von Strömen Bromwasserstoff zersetzt. Sie reagieren weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die Säuren in Bernsteinsäure und Cyclopropan- α, α -dicarbonsäure und ein flüchtiges Keton zersetzt, dessen Studium aus Mangel an Material noch nicht abgeschlossen ist.

Experimenteller Teil

Kondensation.

Zu einer Mischung von 37 g Cyclopropan- α, α -dicarbonsäureester und 35 g Bernsteinsäureester im fünffachen Volumen absoluten Äthers werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben, der von

außen durch ein Wasserbad von 10—15° gekühlt ist, 20 g Natriumamid als feines Pulver hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich; es entweicht Ammoniak, und das Natriumamid verschwindet allmählich unter Verwandlung in ein kroidiges Produkt, das sich absetzt. Nach 24 Stunden hört die Entwicklung von Ammoniak auf, und die Reaktion ist beendet. Nach dem Zufügen einer Mischung von 3 Tln. zerstoßenem Eis und 2 Tln. Wasser wird geschüttelt, bis alles gelöst ist. Dann wird die wäßrige, gelbe Lösung von der ätherischen, schwach blau fluoreszierenden getrennt und nach dem Abfiltrieren von einigen organischen Verunreinigungen mit $\frac{1}{8}$ Mol. konzentrierter Salzsäure und 3 Tln. zerstoßenem Eis behandelt. Man schüttelt gut und trennt dann so schnell wie möglich durch Absaugen auf einem großen Filter von dem gelblichen Niederschlag, der ausschließlich aus Succinylo-bernsteinsäureester besteht. Dann fügt man, ohne zu warten, zu dem Filtrat, das sich von neuem zu trüben beginnt, noch $\frac{1}{8}$ Mol. Salzsäure wie vorher hinzu. Nach einer Viertelstunde filtriert man die abgeschiedene Estersäure ab und versetzt noch mit $\frac{1}{4}$ Mol. Salzsäure. Es scheidet sich dann in 48 Stunden der größte Teil der zweibasischen Säure aus. Durch Konzentrieren unter vermindertem Druck kann man noch eine kleine Menge isolieren.

Aus der ätherischen Schicht kann man neben unangegriffenen Estern kleine Menge Succinylo-bernsteinsäureester und manchmal etwas Bernsteinsäureimid isolieren.

Monäthylester des Cyclopropan-cyclopentan-2.5-dion-3.4-dicarbonensäure-(1.1)-spirans.

Der weiße, krystallinische Niederschlag, der bei der zweiten Fraktion erhalten wurde, stellt nach ein- oder höchstens zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig kochendem¹⁾ Wasser feine, durchscheinende, seidenglänzende Schuppen dar, welche bei 153—154° unter Zersetzung (Entwicklung von Kohlensäure) schmelzen und dann wieder erstarren, ohne sich ein zweites Mal zu verflüssigen. Bei 180—190° färben sie sich blau und zersetzen sich vollständig bei 250°. Ausbeute 0.8—1.5 g.

0.1392 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.2849 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 55.00, H 5.00.
Gef. » 55.05, 55.11, » 5.21, 5.07.

¹⁾ Man darf die Lösung nicht lange im Sieden erhalten, muß schnell abkühlen und darf für eine Operation nicht mehr als 1.5 g der Säure in 25—30 ccm Wasser verwenden. Häufige Krystallisationen und unvorsichtige Operationen verunreinigen nur das Produkt.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Methylalkohol, weniger löslich in Äther, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther. In heißem Wasser löst sie sich leicht und ist beim Abkühlen kristallinisch zu gewinnen.

Mit Phenolphthalein als Indicator verhält sich die Substanz als einbasische Säure. 0.500 g Sbst. brauchen zur Neutralisation 21.1 ccm 0.1-n. Kalilauge, ber. 20.8 ccm.

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Bariumchlorid eine Abscheidung, mit Bleinitrat einen weißen, käsigen Niederschlag; mit Silbernitrat ist er weiß und zersetzlich, mit Kupfersulfat hellgrün und mit Eisenchlorid violettschwarz.

Quantitative Zersetzung.

0.24 g Sbst. wurden in 3—4 ccm 60-prozentiger chlorfreier Kalilauge gelöst und ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen mit Eis wird mit verdünnter kalter Schwefelsäure angesäuert und 15-mal mit kleinen Portionen Äther extrahiert. Der saure Rückstand aus dem Ätherextrakt wird 5 Minuten in einem Kolben mit langem Hals im Ölbad auf 170—180° erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht; dann wird er in 30 ccm n-Kalilauge gelöst, genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert und die Lösung auf 60° erwärmt. Darauf wird mit einem geringen Überschuß von Bariumnitrat gefällt, das bernsteinsäure Barium abfiltriert, wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach dem Abfiltrieren geringer Mengen Bariumsulfat, die von kleinen Mengen Schwefelsäure herrühren, welche mechanisch während der Extraktion aufgenommen waren, in der filtrierten Lösung das Barium als Bariumsulfat bestimmt. Man hat so die Bernsteinsäure ermittelt. Im Filtrat vom bernsteinsäuren Barium fällt man die Cyclopropan-monocarbonsäure als Silbersalz, wäscht und glüht es und hat auf diese Weise die Säure bestimmt.

0.24 g Sbst.: 0.2275 g BaSO₄, 0.0983 g Ag.

Ber. für 0.001 Mol. C₄H₆O₄: 0.1180 g, C₄H₆O₂: 0.0860 g.

Gef. » » » » 0.1150 g, » 0.0782 g.

Wenn man die wäßrige Lösung des Produkts einige Zeit lang zum Sieden erhitzt, färbt sie sich rot mit grüner Fluorescenz, und beim Abkühlen kristallisiert in schönen, farblosen Nadeln ein Körper aus, der bei 161° schmilzt und nichts anderes ist als das

Cyclopropan-cyclopentan-2.5-dion-3.4-dicarbonsäure-(1.1)-spiran.

Die dritte, viel reichlichere Fällung als die beiden anderen, besteht ausschließlich aus dieser Säure. Beim zweimaligen Umkrystal-

lisieren aus siedendem Wasser erhält man sie in Form einer Krystallmasse von blattförmigen Nadeln. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält sie noch ein Molekül Krystallwasser, und schmilzt bei 161° unter teilweiser Zersetzung, wobei sie sich unter Verlust von Wasser aufbläht. Bei einer etwas höheren Temperatur verwandelt sie sich in eine Mischung des blauen Produktes (siehe oben) und eines körnigen Anhydrids, das in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht ohne Zersetzung schmilzt.

Beim Erhitzen im Vakuum auf $70-80^{\circ}$ verliert die Säure über Phosphorpenoxyd allmählich ihr Krystallwasser, es findet aber gleichzeitig eine Zersetzung unter Verlust von Kohlensäure statt.

0.2344 g Sbst. über H_2SO_4 getrocknet: 0.4024 g CO_2 , 0.0997 g H_2O . —
0.1998 g Sbst.: 0.3435 g CO_2 , 0.0787 g H_2O .

$C_9H_8O_6 + H_2O$. Ber. C 46.96, H 4.35.
Gef. » 46.82, 46.89, » 4.76, 4.42.

0.23 g Sbst. ergaben bei der Behandlung mit Kali (wie oben): 0.2196 g $BaSO_4$ und 0.0979 g Ag.

Ber. für 0.001 Mol. $C_4H_6O_4$: 0.1180 g, $C_4H_6O_2$: 0.0860 g.
Gef. » » » » 0.1110 g, » 0.0779 g.

0.23 g der Säure verlangen 20 ccm 0.1-n. KOH zur Neutralisation, gef. 19.5 ccm.

Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Bariumchlorid einen krystallinischen, mit Bleinitrat einen weißen, voluminösen, mit Eisenchlorid einen violettschwarzen, mit Silbernitrat einen weißlich-grauen, später schwarz werdenden und mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag.

Bildung des Esters.

Ein Teil der Säure wurde in 5 Tln. absolutem Alkohol gelöst und mittels Chlorwasserstoff verestert. Man befreit das Reaktionsprodukt durch Verdünnen mit Äther und Schütteln mit Natriumbicarbonat von der Säure. Der Rückstand der ätherisch-alkoholischen Lösung stellt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser die bei 152° schmelzende Estersäure dar.

Chemisches Institut der Universität Berlin, 7. März 1911.