

Die Anschaffung der für die vorliegende Untersuchung notwendigen Spezialapparate, namentlich der Quecksilber-Stufenstrahlpumpe und der Mikrowage, wurde durch die beiden mir von der van't Hoff-Stiftung und von der Jagor-Stiftung gewährten Unterstützungen ermöglicht, für die ich meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte. Dem Direktor des Chemischen Staats-Laboratoriums, Prof. P. Rabe, und dem Direktor des Physikalischen Staats-Laboratoriums, Prof. P. P. Koch, die uns die Hilfsmittel ihrer Institute bereitwilligst zur Verfügung stellten, sei gleichfalls an dieser Stelle herzlich gedankt. Fritz Paneth.

101. Helmut Scheibler und Heinrich Ziegner: Über die Synthese von Vinylidenglykol-diäthyläther (Keten-acetal), ein Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese. II. Mitteilung: Über die Metallverbindungen der Enolformen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.

[Aus d. Organ. Laborator. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung am 16. Januar 1922; eingeg. am 21. Januar 1922.)

Vor zwei Jahren habe ich gemeinsam mit J. Voß¹⁾ über die Darstellung der Metallverbindungen von Fettsäure-estern berichtet. Wie damals gezeigt wurde, gelingt es besonders leicht bei Verwendung von metallischem Kalium den in absol. Äther gelösten Essigester in seine Metallverbindung überzuführen. Durch verschiedene Umsetzungen mit Halogenacylverbindungen konnte für diesen die Konstitutionsformel $\text{CH}_2:\text{C}(\text{O C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OK}$ sichergestellt werden, er leitet sich also von einer tautomeren Enolform des Essigesters ab:



Es wurde damals auch bereits darauf hingewiesen, daß der Kalium-Essigester außer mit Halogenacylen auch leicht mit Halogenalkylen unter Abspaltung von Halogenkalium reagiert, ferner daß Carbonylverbindungen, insbesondere Carbonsäure-ester, mit Kalium-Essigester unter Bildung von Kondensationsprodukten reagieren. So war auch bereits kurz erwähnt worden, daß die ätherische Lösung von Kalium-Essigester beim Versetzen mit Essigester Acetessigester liefert.

Seit der Entdeckung der Acetessigester-Synthese durch Geuther im Jahre 1863 haben sich eine Reihe von Forschern damit befaßt, die experimentellen Bedingungen bei der Kondensation des Essigesters in der verschiedensten Weise abzuändern, um so den Reaktionsverlauf zu beeinflussen und um insbesondere die Ausbeute an Acetessigester möglichst zu steigern. Doch immer ist man wieder zu der ur-

¹⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920].

sprünglichen Versuchsanordnung Geuthers zurückgekommen, nach der metallisches Natrium mit überschüssigem Essigester unter Erwärmung in Reaktion gebracht wird. Beim Ersatz des Natriummetalls durch Natriumäthylat oder Natriumamid war die Ausbeute an Acetessigester gegenüber dem Geutherschen Versuch geringer, aber auch bei diesem stieg sie nicht über 40% der auf das angewandte Natrium berechneten Menge¹⁾. Es finden also bei der Kondensation des Essigesters Nebenreaktionen statt. Diese wurden bisweilen durch Hydrierungsvorgänge zu erklären versucht, da festgestellt worden war, daß nur ein Teil der theoretisch zu erwartenden Wasserstoffmenge gasförmig entweicht²⁾. Eine weitere Nebenreaktion stellt die von Bouveault und Locquin beobachtete Bildung von Metallverbindungen der ungesättigten 1,2-Glykole dar, die bei der Zusetzung mit Wasser in 1,2-Ketonalkohole die sog. »Acyloine« übergehen³⁾. Die Behauptung von Highley⁴⁾, daß die Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel von ausschlaggebender Bedeutung sei, da in diesem Falle überhaupt kein Acetessigester, sondern nur Acyloin gebildet werde, ist bereits von Tingle und Gorsline⁵⁾ widerlegt worden. In Übereinstimmung hiermit steht die erwähnte Beobachtung von J. Voß und mir, daß Acetessigester bei der Umsetzung von Essigester mit der ätherischen Lösung von Kaliumessigester entsteht.

Auf die verschiedenen Theorien über den Reaktionsverlauf der Acetessigester-Synthese⁶⁾ soll hier nicht näher eingegangen werden. Eine Möglichkeit, weiteres experimentelles Material zur Klärung dieser Frage beizubringen, schien uns in der Umsetzung von Kalium-Fettsäureestern mit verschiedenen Carbonsäureestern gegeben zu sein. Die Acetessigester-Synthese ließ sich so auf die homologen β -Ketonsäureester ausdehnen. Setzt man nämlich Kalium-Essigester mit Buttersäureester um, so erhält man Butyryl-essigester und Äthyl-acetessigester, ferner aber auch Acetessigester und vielleicht schließlich noch Butyryl-buttersäureester. Das gleiche Resultat wurde erhalten, als zunächst die Kaliumverbindung des Buttersäureesters hergestellt und diese mit Essigester in Reaktion

¹⁾ Über die ausführliche Literatur vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie 2. Aufl., I, 2, S. 1108 u. 1125 und Beilsteins Handbuch 4. Aufl., III, S. 594 u. 633.

²⁾ E. v. Meyer, J. pr. [2] 65, 528 [1902].

³⁾ Literatur vergl. Meyer-Jacobson I, 1, S. 590 u. II, 2, S. 898. — vergl. auch die demnächst folgende Mitteilung.

⁴⁾ Highley, Am. 37, 299 [1907].

⁵⁾ B. Tingle und E. Gorsline, Am. Soc. 30, 1874.

⁶⁾ A. v. Baeyer, B. 18, 3454 [1885]. — Claisen, B. 20, 652 [1887]; A. 207, 92 [1897]. — W. Wislicenus, A. 246, 308 [1888]. — Nef, A. 298, 315 u. 318 [1897]. — Michael, J. pr. [2] 60, 425 Anm. [1899]. — B. Tingle u. E. Gorsline, Am. Soc. 30, 1874 [1909]; Am. 40, 46 [1908]. — G. Schröter, B. 49, 2706 [1916].

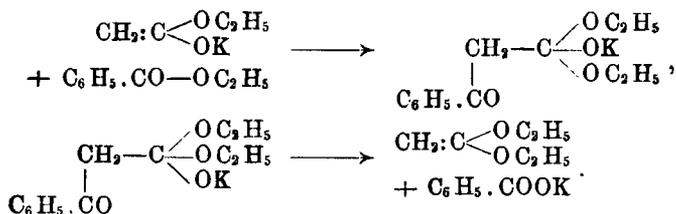
gebracht wurde. Es ist also bei der Kondensation von zwei verschiedenen Estern für das Ergebnis ohne Bereutung, von welchem der beiden Ester die Metallverbindung hergestellt wird. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß bei diesen Kondensationen ein gegenseitiger Austausch der Metallatome zwischen den Estermolekülen stattfindet, so daß nach Zugabe des zweiten Esters eine Mischung beider Ester als Metallverbindungen mit beiden freien Estern vorliegt¹⁾. Ist jedoch die zweite Komponente ein Ester, der selbst nicht befähigt ist, in der tautomeren Enolform zu reagieren, weil sich an dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein unmittelbar mit diesem verbundenes Wasserstoffatom befindet, wie das z. B. beim Benzoesäure-ester der Fall ist, so verläuft die Reaktion unter Bildung eines einheitlichen Kondensationsproduktes. In der Tat entsteht aus Kalium-Essigester und Benzoesäure-ester als einziger β -Ketonsäureester nur Benzoyl-essigester²⁾.

Ebenso wie bei der Geutherschen Acetessigester-Synthese findet auch hier die Bildung von β -Ketonsäure-estern nur mit einem Bruchteil der theoretisch zu erwartenden Mengen statt. Es war nun aber möglich, die Nebenprodukte der Reaktion zu untersuchen. Zunächst wird immer ein Teil der Ester bei der Zersetzung mit Mineralsäure zurückgebildet, ferner, und das ist von besonderer Bedeutung, es treten erhebliche Mengen von freien Fettsäuren auf. Die Bildung dieser Säuren kann nicht durch Verseifung der Ester erklärt werden, denn unter den innehaltenden Reaktionsbedingungen ist diese ausgeschlossen, vollzog sich doch die Kondensation in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur, und wurde doch die Zersetzung des Umsetzungsproduktes unter Kühlung vorgenommen. Die Untersuchung der bei der Einwirkung von Benzoesäure-ester auf Kalium-Essigester entstehenden Produkte brachte nun die Aufklärung des Reaktionsverlaufes. In diesem Falle schied sich nämlich bald aus der ätherischen Lösung ein krystallinischer Niederschlag ab, dessen Menge beim längeren Aufbewahren bei Zimmertemperatur noch zunahm.

1) Die experimentellen Angaben folgen in der nächsten Mitteilung.

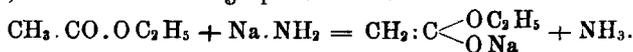
2) Zur Darstellung von Benzoyl-essigester ist die Claisensche Methode weit mehr geeignet. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich ein wesentlich anderer, da das als Kondensationsmittel angewandte Natriumäthylat eine beständige Verbindung mit Benzoesäure-ester liefert, die sich hierauf mit Essigester umsetzt. Claisen, B. 20, 652 [1887]; vergl. auch Nef, A. 298, 355 [1897].

Er bestand aus einem filtrierbaren und nicht hygroskopischen Kaliumsalz, das sich bei der Untersuchung als reines Kaliumbenzoat erwies. Da die Bildung dieses Salzes ohne Hinzutritt von Wasser erfolgt, so kann sie nicht durch Verseifung des Benzoesäure-esters bewirkt worden sein. Es ist vielmehr am wahrscheinlichsten, daß man es hier mit einem Spaltungsprodukt des vorher in der Lösung vorhandenen ursprünglichen Kondensationsproduktes zu tun hat. War diese Annahme richtig, so mußte ein weiterer bei der Aufspaltung entstandener Restkörper in dem ätherischen Filtrat vorhanden sein. Die Bildung des Kondensationsproduktes und seine Spaltung vollzieht sich wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



Außer Kaliumbenzoat ist also noch ein Körper $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ zu erwarten, den man als »Keten-acetal« bezeichnen könnte. In der Tat, erwies die Untersuchung der ätherischen Lösung, daß diese eine stark ungesättigte Substanz enthielt, wie die Probe mit Kaliumpermanganat und Soda zeigte. Ihr Siedepunkt lag zwischen 75 und 80°, also in derselben Gegend, wo auch Alkohol und Essigester sieden.

Da aber bei diesem Versuche noch andere höher siedende, ungesättigte Körper festgestellt wurden, deren Entstehung durch Hydrierung zu erklären ist¹⁾, so wurden die Reaktionsbedingungen dahin abgeändert, daß Kalium durch Natriumamid ersetzt wurde. Die Bildung der Metallverbindung vollzieht sich in diesem Falle in der Weise, daß, während Natrium in das Estermolekül eintritt, Ammoniak abgespalten wird:



Elementarer Wasserstoff kann also nicht auftreten. Ebenso wie die Alkalimetalle reagieren auch die Alkaliamide unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur mit solchen Carbonsäureestern, die mindestens ein bewegliches Wasserstoffatom in Nachbarstellung zur Estergruppe enthalten. Um einen mög-

¹⁾ s. die demnächst folgende Mitteilung.

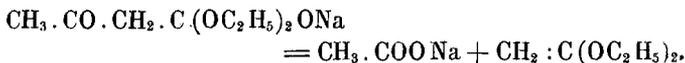
lichst vollständigen Umsatz zu erzielen, wurde dementsprechend in der Weise gearbeitet, daß zu dem unter Äther befindlichen feingepulverten Natrium-amid zunächst Benzoesäure-ester hinzugefügt wurde. Eine Reaktion war nicht zu bemerken. Als aber Essigester tropfenweise zugesetzt wurde, trat sofort eine stürmische Ammoniak-Entwicklung ein. Mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigte die Umsetzung. Nach dem Erkalten ließ sich der entstandene Niederschlag leicht abfiltrieren. Er bestand aber nicht nur aus Natriumbenzoat, sondern enthielt auch noch Natriumacetat und Benzamid. Im Filtrat war das Keten-acetal enthalten, doch machte die Trennung von beigemengten Estern gewisse Schwierigkeiten.

Zur Isolierung des Keten-acetals in reiner Form gelangten wir erst, nachdem wir eine bessere Methode zur Aufspaltung des primären Kondensationsproduktes aufgefunden hatten, als es die spontane Zersetzung in ätherischer Lösung war. Diese war auch nach längerer Zeitdauer immer noch unvollständig. Ein Ersatz des Äthers durch ein höher siedendes Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel war auch nicht angängig, da bei lange andauernder Erwärmung z. B. mit Benzol Verharzung erfolgte.

Es wurde nun gefunden, daß sich eine Aufspaltung in dem gewünschten Sinne in ganz glatter Weise vollzieht, wenn man das vom Lösungsmittel vollständig befreite salzartige Kondensationsprodukt mit Wasser behandelt. Es ist nun auch nicht mehr erforderlich, als zweite Komponente der Kondensation Benzoesäure-ester zu verwenden, es ist vielmehr praktischer, Essigester allein zu benutzen. Auch die Verwendung von Äther läßt sich umgehen, man kann ebenso gut mit überschüssigem Essigester arbeiten, so daß dieser auch die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. Man hat dann bei Verwendung von Natrium-amid die gleiche Versuchsanordnung, wie sie von Freund und Speyer¹⁾ zur Darstellung des Acetessigesters bereits benutzt wurde. Nach vollständigem Verdampfen des überschüssigen Essigesters unter vermindertem Druck erhält man das Kondensationsprodukt $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ in Form eines weißen, geruchlosen Pulvers, das nicht besonders stark hygroskopisch war. Beim Eintragen in möglichst wenig Wasser — es genügte 1 Tl. Wasser auf 2 Tle. des Salzes — erfolgte unter gelinder Selbsterwärmung Lösung. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich Natriumacetat in gut ausgebil-

¹⁾ Freund u. Speyer, B. 35, 2321 [1902].

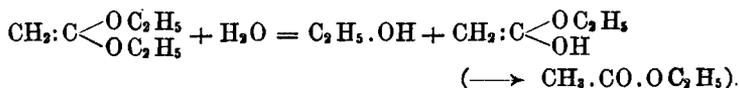
deten Nadeln aus der konz. Lösung abgeschieden. Die Spaltung des Kondensationsproduktes in Natriumacetat und Keten-acetal war also einnetreten entsprechend folgender Gleichung:



Das entstandene Keten-acetal wurde der wäßrigen Lösung mit Äther entzogen und dieser unter Benutzung einer langen Fraktionierkolumne möglichst langsam abgedampft. So wurde schließlich das reine Keten-acetal als eine unter 760 mm Druck bei 77.5 bis 78° siedende, leicht flüchtige Flüssigkeit gewonnen. Durch die Analysen und vor allem die refraktometrischen Bestimmungen wird der exakte Nachweis erbracht, daß tatsächlich ein Körper der angenommenen Konstitution vorliegt, denn die gefundenen Zahlen stimmen sehr gut überein mit dem für die Formel $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ berechneten Werten.

Eigentümlich ist die Leichtlöslichkeit des Keten-acetals in allen bisher untersuchten organischen Lösungsmitteln. Auch in Wasser löst es sich in erheblicher Menge. Es hat einen schwachen, ätherartigen Geruch und ist sehr leicht flüchtig.

Das Keten-acetal ist gegenüber Alkalien auch in der Wärme ziemlich beständig; es gleicht also hierin den andern bekannten Acetalen. Durch Mineralsäuren wird es dagegen selbst in großer Verdünnung leicht in Essigester und Alkohol gespalten:



Als ungesättigte Verbindung entfärbt es soda-alkalische Permanganat-Lösung und eine Lösung von Brom in Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff.

Diese Eigenschaften trugen alle dazu bei, die Isolierung des Keten-acetals zu erschweren. Doch nachdem man den reinen Körper nun einmal kennt, wird es verhältnismäßig einfach sein, ihn auch in größerem Maßstabe herzustellen. Man kann nämlich auch Natrium-Metall auf überschüssigen Essigester einwirken lassen, genau so wie das bei der Acetessigester-Darstellung üblich ist. Nach Beendigung der Reaktion wird nicht durch Säuren zersetzt, sondern man isoliert das salzartige Kondensationsprodukt durch Abdampfen des überschüssigen Essigesters unter vermindertem Druck. Man erhält zwar so ein weniger reines Produkt als beim Arbeiten mit Natrium-amid, doch kann auch aus diesem reines Keten-acetal dargestellt werden¹⁾. Es ist sogar mit der Möglichkeit zu rechnen,

1) Zersetzt man das durch Umsetzung von Natrium-Metall oder Kalium-Essigester mit Essigester erhaltene Kondensationsprodukt mit Wasser, so enthält das mit Äther extrahierte Keten-acetal erhebliche

daß man eine verhältnismäßig größere Ausbeute an Keten-acetal als an Acetessigester erzielen könnte; denn die spontane Spaltung des Zwischenproduktes in Natriumacetat und Keten-acetal, die auch bei der Acetessigester-Darstellung in gewisser Menge immer stattfindet, beeinträchtigt dessen Ausbeute. Dies ist besonders dann der Fall, wenn vor dem Ansäuern zu lange erwärmt wird. In der Technik benutzt man 50-proz. Essigsäure zur Abscheidung des Acetessigesters, und so ist das schon vor der Neutralisation vorhandene Natriumacetat nicht beachtet worden. Arbeitet man jedoch mit verd. Schwefelsäure, wie das z. B. in der »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate« von Emil Fischer angegeben ist, so erhält man immer einen Vorlauf von Essigsäure. Der größte Teil des gebildeten Keten-acetals wird durch die Einwirkung der Säure hydrolytisch gespalten in Essigester und Alkohol. Eine geringe Menge ist aber noch in dem bei der Acetessigester-Darstellung zurückgewonnenen Essigester enthalten. Der Körper hat sich nur deshalb bisher der Beobachtung entzogen, weil er annähernd den gleichen Siedepunkt wie dieser Ester hat, und weil sein schwacher Geruch bei Gegenwart einer so stark riechenden Flüssigkeit nicht wahrnehmbar ist.

Man kann das Keten-acetal aber in der Weise isolieren, daß man den Vorlauf der Acetessigester-Darstellung so lange mit wäßriger Kalilauge in einer Druckflasche bei 100° schüttelt, bis der Essigester völlig verseift ist. Alsdann wird das Keten-acetal mit Äther extrahiert und kann durch seine charakteristischen Eigenschaften, vor allem durch die Entfärbung von soda-alkalischer Permanganat-Lösung leicht nachgewiesen werden.

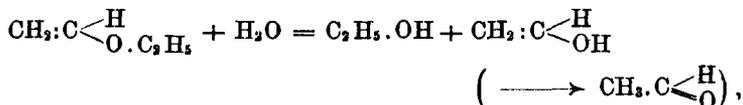
Man sollte erwarten, daß man in der Umsetzung von Kalium-Fettsäureestern mit Halogenalkylen ein einfacheres Verfahren zur Darstellung von Keten-acetalen hätte, als es die oben geschilderte Methode ist. In der Tat wirkt auch Äthylbromid bereits in der Kälte sehr leicht auf eine ätherische Lösung von Kalium-Essigester in der Abspaltung von Kaliumbromid ein. Doch die Reaktion nimmt im übrigen einen recht verwickelten Verlauf. Es entsteht ein in weitem Temperaturintervall siedendes Gemisch verschiedener Körper, die den Charakter ungesättigter Äther haben. Außerdem wird Kaliumäthylat abgespalten. Wahrscheinlich setzt sich das entstandene Keten-acetal sofort mit unverändertem Kalium-Essigester weiter um. Eine Aufklärung wird erst gebracht werden können, wenn die Eigenschaften der beiden zu den verschiedensten Umsetzungen befähigten Substanzen: Kalium-Essigester und Keten-acetal eingehend studiert sind.

Die beschriebenen Verfahren zur Darstellung des einfachen Keten-acetals aus Essigester läßt sich auf seine Homologen übertragen und es wird so möglich sein, alle diejenigen Carbonsäure-ester, die mindestens ein bewegliches Wasserstoffatom in Nachbarstellung zur Estergruppe enthalten, in die zugehörigen Keten-acetale überzuführen. Da man es hier mit

Mengen Alkohol, von dem es durch Behandlung mit Chlorcalcium getrennt werden kann. Die Versuche mit Natrium-Metall werden später ausführlich beschrieben.

sehr reaktionsfähigen Körpern zu tun hat, so sind noch manche interessante Umsetzungen zu erwarten.

Was den Namen »Keten-acetal« betrifft, so ist dieser rein formal abgeleitet; er bezeichnet in keiner Weise die Eigenschaften des neuen Körpers. Denn die Acetale, besonders die der ungesättigten Aldehyde, z. B. Acrolein-acetal oder Furfurol-acetal sind stark riechende Substanzen; bei der Verseifung mit verdünnten Säuren liefern sie die zugehörigen Aldehyde. Im Gegensatz hierzu steht der wenig ausgeprägte Geruch des Keten-acetals und seine hydrolytische Spaltung in Essigester und Alkohol. In den meisten Eigenschaften erinnert das Keten-acetal weit mehr an einem ungesättigten Äther, z. B. den Vinyl-äthyl-äther $\text{CH}_2:\text{CH.O.C}_2\text{H}_5$, als an ein eigentliches Acetal. So wird der Vinyl-äthyl-äther durch verd. Schwefelsäure in Acetaldehyd und Alkohol gespalten:



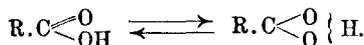
eine Reaktion, die völlig analog mit der entsprechenden Umsetzung des Keten-acetals verläuft. Es wäre daher korrekter, dieses als »Vinylidenglykol-diäthyläther« zu bezeichnen, es also nicht vom Keten $\text{CH}_2:\text{CO}$, sondern vom hypothetischen »Vinylidenglykol«, $\text{CH}_2:\text{C}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ abzuleiten. Dieses stellt eine tautomere Form der Essigsäure dar.

Beim Studium der Literatur fanden wir, daß bereits in einigen Fällen Körper beschrieben sind, die dem Typus der Alkenyliden-glykole $\text{RR}'\text{C}:\text{C}(\text{OH})_2$ oder ihrer Äther entsprechen. Vom »Keten-hydrat« leiten sich zunächst das α -Chlor- α -äthoxy-äthylene $\text{CH}_2:\text{C}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und das α,β -Dichlor-äthoxy-äthylene $\text{CHCl}:\text{C}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ab¹⁾, ferner das 1,1-Dibrom-äthen oder Vinylidendibromid $\text{CH}_2:\text{CBr}_2$ ²⁾. Dann diskutiert E. Mohr³⁾ die reversible Umlagerung mancher Carbonsäuren in »Keten-hydrate« im Sinne der Formel:

1) Beilsteins Handbuch 4. Aufl., I, S. 724.

2) Beilsteins Handbuch 4. Aufl., II, S. 190.

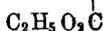
3) E. Mohr, J. pr. [2] 85, 334. — Hantzsch hat festgestellt (B. 50, 1422 [1917]), daß bei den freien Carbonsäuren ein wechselseitiger Übergang zwischen der Hydroxyform mit struktureller Bindung, dem Typus der Nichtelektrolyte, und der Koordinations- oder Komplexform mit ionogener Bindung, dem Typus der Elektrolyte, stattfindet, der von ihm folgendermaßen formuliert wird:



Die ionisierten Salze der Carbonsäuren sollen sich von der Formel der »Echten Carbonsäure« ableiten, während den Estern die Formel der

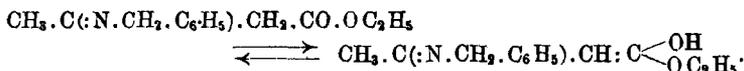


Ein Derivat des Vinyliden-glykols wird auch von E. Fischer und Dilthey¹⁾ in dem Körper $\text{R}:\text{C}:\text{C} \begin{array}{l} \text{ONH}_4 \\ \swarrow \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ angenommen, der zunächst



nächst entstehen soll, wenn man Malonsäure-ester oder Monoalkyl-malonsäure-ester mit Ammoniak umsetzt. Während hierbei leicht im weiteren Fortgang der Reaktion die normalen Amide entstehen, ist diese Umwandlung bei den Diakyl-malonestern nur sehr schwierig durchführbar. In letzterem Falle kann natürlich das ungesättigte Zwischenprodukt nicht auftreten.

Rügheimer²⁾ nimmt an, daß in der einen der beiden ineinander umwandelbaren Formen des β -Benzylimino-buttersäure-esters eine Enolisation der Carbäthoxylgruppe stattgefunden hat, während das andere Isomere als Ketoform die normale Estergruppe enthält:



Als Ursache für die Beständigkeit einer derartigen Enolform wird von Rügheimer »positive β -Influenz« angenommen.

Die Natrium-Verbindung des Malonsäure-esters wird nach der von Michael³⁾ begründeten Auffassung jetzt meist von der Enolform abgeleitet⁴⁾: $\text{RO}\cdot\text{OC}\cdot\text{CH}:\text{C} \begin{array}{l} \text{OR} \\ \swarrow \\ \text{ONa} \end{array}$, ferner nehmen W. Wislicenus und W. Mocker⁵⁾ an, daß der Kaliumverbindung des Diphenylen-essig-esters eine entsprechende Formel zukommt. Das gleiche gilt auch vom Glutaconsäure-ester⁶⁾ und vom Phenylthioglykolsäure-ester⁷⁾. In diesen Metallverbindungen hat man es infolge ihrer besonderen Struktur ebenso wie beim Kalium- β , β' -Sulfid-dicrotonsäure-ester⁸⁾ mit relativ beständigen Körpern zu tun, während die Metallderivate der Enolformen der einfachen Fettsäure-ester bisher nur in Form einer Lösung oder Suspension hergestellt werden konnten.

Für den Reaktionsverlauf der Acetessigeste-Synthese ergeben sich aus unseren Beobachtungen kurz zusammengefaßt folgende Resultate:

»Pseudocarbonsäure« zukommt. — Für die Metallverbindungen der letzteren muß dann noch als dritte Formulierung die Keten-hydrat-(Alkenyliden-glykol-)Formel angenommen werden.

1) E. Fischer und Dilthey, B. 35, 844 [1902].

2) Rügheimer, B. 49, 586 [1916] und B. 50, 396 [1917].

3) Michael, J. pr. (2) 37, 496 [1888]; 46, 194 [1892].

4) vergl. Meyer-Jacobson, I, 1, S. 331.

5) W. Wislicenus und W. Mocker, B. 46, 2772 [1913].

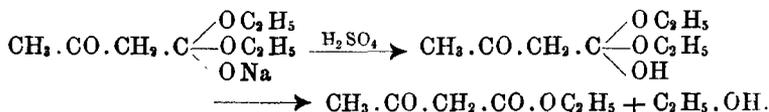
6) Henrich, M. 20, 555 [1899]; B. 32, 670.

7) Pummerer, B. 43, 1408 [1910].

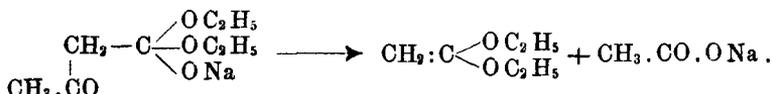
8) H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1457 [1915].

Das Reaktionsprodukt bei der Kondensation des Essigesters mit metallischem Natrium oder Natrium-amid besteht nicht, wenigstens in der Hauptmenge aus Natrium-Acetessigester oder aus der Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{ONa}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Es hat vielmehr die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$, denn nur diese Formel erklärt die folgenden beiden Spaltungsreaktionen:

1. mit verd. Säuren wird in bekannter Weise Acetessigester und Alkohol gebildet:



2. durch spontane Zersetzung in ätherischer Suspension oder beim Eintragen in Wasser erfolgt eine Aufspaltung in Natriumacetat und Keten-acetal:



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Benzoesäure-ester auf Kalium-Essigester.

Zu der ätherischen Suspension von Kalium-Essigester¹⁾, die aus 10 g Kalium und 22.5 g Essigsäure-äthylester unter Zusatz von 200 ccm Äther frisch bereitet worden war²⁾, wurden 39 g Benzoesäure-ester langsam zugegeben. Eine sofort einsetzende Dunkelfärbung wie bei der Einwirkung von Essigester auf Kalium-Essigester³⁾ war nicht zu beobachten. Doch nach 20-stündigem Stehen im verschlossenen Kolben hatte das anfänglich hellgelb gefärbte Gemisch eine dunkelbraune Farbe angenommen und ein krystallinischer Niederschlag hatte sich abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther wurde das nicht hygroskopische Kaliumsalz, das 7.5 g wog, in Wasser gelöst und überschüssige Salzsäure zugegeben. Die zum Teil auskrystallisierte Benzoesäure wurde mit Äther aufgenommen, dieser verdunstet und der Rück-

1) Der Essigester war für alle Versuche mit konz. Chlorcalciumlösung vollständig von Alkohol befreit, über Chlorcalcium getrocknet, dann destilliert und schließlich nochmals über Natrium destilliert worden.

2) H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 398 [1920].

3) s. die demnächst folgende Mitteilung.

stand aus 25 Teilen siedenden Wassers umkrystallisiert. Es wurden so 6.4 g reine Benzoesäure vom Schmp. 121° erhalten.

Die vom Kaliumbenzoat getrennte ätherische Lösung wurde mit Wasser versetzt und alsdann die ätherische und wäßrige Schicht gesondert untersucht. Erstere enthielt die »neutralen Körper« und zwar neben erheblichen Mengen von nicht angegriffenem Benzoesäure-ester, ungesättigten Äthern und einem hoch siedenden Kohlenwasserstoff (0.8 g)¹⁾ das Keten-acetal, dessen Isolierung bei diesem Versuche nicht durchgeführt wurde.

Die mit Eis gekühlte wäßrige Lösung wurde wieder mit Äther überschichtet und dann verdünnte, kalte Schwefelsäure im Überschuß zugegeben. Beim Durchschütteln ging der Benzoyl-essigester in den Äther; nach dem Abdampfen blieben 3.5 g zurück. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entstand die charakteristische braunrote Färbung. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit konz. wäßriger Kupferacetat-Lösung wurde ein Kupfersalz gebildet, das sich in blauen und grünen Krystallen abschied, wie das auch Bouveault und Wahl beobachteten²⁾.

Einwirkung von 1 Mol. Natrium-amid auf 1 Mol. Essigsäure-ester und 1 Mol. Benzoesäure- ester in ätherischer Lösung.

8 g unter Äther fein gepulvertes Natrium-amid wurden in einem Rundkolben mit 80 ccm Äther überschichtet und dann 25 g Benzoesäure-ester auf einmal zugegeben. Durch einen aufgesetzten Rückflußkühler wurden alsdann 16 g Essigester, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, tropfenweise zugesetzt. Sofort trat eine stürmische Ammoniak-Entwicklung ein, und der Äther begann zu sieden. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde. Ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr verhinderte den Zutritt der Luftfeuchtigkeit. Nach dem Erkalten hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, während die darüber stehende ätherische Lösung eine braune Farbe angenommen hatte. Der Kolbeninhalt wurde zentrifugiert, und alsdann die klare ätherische Lösung abgegossen. Durch trockene Kohlensäure wurde aus der ätherischen Lösung kein Salz abgeschieden, ein Beweis dafür, daß diese kein Natriumäthylat gelöst enthielt, weil sonst ein Alkalisalz der Äthyl-

¹⁾ s. die demnächst folgende Mitteilung.

²⁾ Bouveault und Wahl, C. r. 132, 978 [1901].

kohlensäure ausgefallen wäre, wie das bei Verwendung von metallischem Kalium immer beobachtet wurde¹).

Beim Fraktionieren der ätherischen Lösung unter Verwendung einer Kolonne wurden 3.5 g einer von 77—78° siedenden Flüssigkeit erhalten, ferner war noch nicht angegriffener Benzoesäure-ester vorhanden, dagegen kein durch Hydrierung entstandener Kohlenwasserstoff, wie bei Verwendung von metallischem Kalium. Die Fraktion vom Sdp. 77—78° entfärbte soda-alkalische Permanganat-Lösung sehr stark. Keten-acetal lag aber noch nicht in reinem Zustande vor, da die Flüssigkeit, nach dem Geruche zu schließen, Benzoesäure-ester enthielt.

Der erhaltene Niederschlag löste sich zum größten Teil in kaltem Wasser. Der nicht lösliche Teil wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Der so gewonnene Körper erwies sich durch den Schmelzpunkt und die Ammoniak-Entwicklung beim Erwärmen mit Kalilauge als Benzamid. — Die in kaltem Wasser gelösten Natriumsalze wurden unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure zersetzt, und die Lösung im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers wurden 2 g Essigsäure und 3.5 g Benzoesäure erhalten.

Einwirkung von 1 Mol. Natrium-amid auf 2 Mol. Essigester in ätherischer Lösung.

Zu 25 g gepulvertem Natrium-amid unter 150 ccm Äther wurden durch den Kühler 90 g Essigester, in dem gleichen Volumen Äther gelöst, langsam zugegeben. Unter Ammoniak-Entwicklung und Erwärmung trat sogleich eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf sich das Natriumamid in ein weißes, voluminöses Salz umwandelte. Zum Schluß kochte man noch so lange, bis die Ammoniak-Entwicklung beendet war. Alsdann wurde in das erkaltete Reaktionsgemisch bis zur Sättigung trockne Kohlensäure eingeleitet, die ätherische Lösung von den Salzen abfiltriert und unter Verwendung einer langen Kolonne der Äther langsam abdestilliert. Von 75—80° destillierten 15 g eines Gemisches von Essigester und Keten-acetal über, von 80—172° folgte kein weiteres Destillat, dann siedete eine geringe Menge Acetessigester und im Kolben verblieben Acetamid und hochmolekulare Kondensationsprodukte.

Zur Verseifung des Essigesters wurde das Destillat in einer Druckflasche mit konz. wäßriger Kalilauge unter dauerndem Schüt-

¹ Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens wird in den demnächst folgenden Mitteilungen gegeben.

eln im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten roch die Flüssigkeit nicht mehr nach Essigester. Es wurde erschöpfend mit Äther ausgezogen, dieser ätherische Extrakt mit konz. wäßriger Chlorcalcium-Lösung gründlich durchgeschüttelt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte von 77—78° 2.5 g Keten-acetal über, dessen Reinheit durch die Analyse sichergestellt wurde:

0.1368 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.1276 g H₂O.

C₆H₁₂O₂ (116.12). Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. » 62.20, » 10.43.

Bei diesem Versuch waren erhebliche Mengen Acetamid entstanden, die zum Teil mit den Salzen ausgefallen, zum Teil in die ätherische Lösung gegangen waren.

Einwirkung von Natrium-amid auf überschüssigen
Essigester.

Darstellung von Keten-diäthylacetal, CH₂:C(O C₂H₅)₂.

150 g gereinigter und über Natrium frisch destillierter Essigester wurde mit einer Kältemischung gut gekühlt und dann in kleinen Anteilen 25 g gepulvertes Natrium-amid zugegeben. Da während der Umsetzung die Temperatur nie über 10° stieg, so konnte die Bildung von Acetamid zurückgedrängt werden. Durch den das Reaktionsgefäß abschließenden Korken führte ein zu einer Capillaren ausgezogenes Rohr, wodurch das Ammoniak entweichen konnte. Nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser wurde die Temperatur ganz allmählich auf 20° erhöht. Der Kolben war nun mit einer dicken, breiigen Salzmasse angefüllt. Nach 16-stündigem Stehen wurde mit Äther verdünnt, kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde, und dann der Inhalt des Kolbens in einen leeren Vakuum-Exsiccator gegossen. Nach dem Abdampfen des Äthers und Essigesters unter vermindertem Druck wurde das zurückbleibende Salz gepulvert, mit Äther verrührt und dieser wieder im Vakuum unter Zwischenschalten einer gekühlten Vorlage verdunstet. Das nochmals gepulverte Salz wog nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure 120 g. Bei Anwendung von 25 g Natrium-amid würden theoretisch 127 g von dem Kondensationsprodukt der angenommenen Zusammensetzung CH₂.CO.CH₂.C(O C₂H₅)₂(ONa) entstehen können. Die geringere Ausbeute ist auf die Beimengung eines Körpers von niedrigerem Molekulargewicht, nämlich von Acetamid bzw. seiner Natriumverbindung, zurückzuführen. — Bei mehr-

fachen Wiederholungen des Versuches unter kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen wurden erheblich geringere Ausbeuten erhalten.

Zur Spaltung des Kondensationsproduktes in Natriumacetat und Keten-acetal wurde dieses in kleinen Anteilen in Wasser von 20° eingetragen, und zwar kamen auf 120 g Salz 60 ccm Wasser zur Anwendung. Hierbei trat unter schwacher Erwärmung Lösung ein. Nachdem die Flüssigkeit noch 1/2 Stde. auf 50° erwärmt worden war, krystallisierte bald Natriumacetat in langen Nadeln aus. Zur Vervollständigung der Krystallisation wurde 16 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann das gebildete Keten-acetal im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther unter Verwendung einer gut wirkenden Fraktionierkolonne abgedampft und das zurückbleibende Keten-acetal destilliert. Es siedete von 77.5—78°; die Ausbeute betrug 12 g oder 16 0/0 der Theorie, berechnet auf das angewandte Natrium-amid.

0.1108 g Subst.: 0.2535 g CO₂, 0.1019 g H₂O.

C₆H₁₂O₂ (116.12). Ber. C 62.02, H 10.42.

Gef. » 62.40, » 10.29.

Die refraktometrische Untersuchung wurde mit dem destillierten Produkt ausgeführt¹⁾:

$n_{\alpha} = 60^{\circ} 25'$, $n_D = 61^{\circ} 15'$, $n_{\beta} = 63^{\circ} 9'$, $t = 21^{\circ}$, $d_{20} = 0.7938$.

	M_{α}	M_D	M_{β}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
Ber. für C ₆ H ₁₂ O ₂	32.55	32.72	33.13	0.58
Gef.	32.54	32.65	33.05	0.49
	-0.01	-0.07	-0.08	-0.09

Ferner wurden noch zwei weitere, ebenfalls analysierte Präparate refraktometrisch untersucht, die in ähnlicher Weise gewonnen worden waren. Nur war hier noch erforderlich gewesen, den beigemengten Essigester zu entfernen. Dies gelingt durch Schütteln mit Kalilauge bei 100° in einer Druckflasche. Hierbei wird der Essigester verseift, während das Keten-acetal, wie auch andere Acetale, gegenüber Laugen ziemlich beständig ist. Es folgte dann noch eine Behandlung mit Chlorcalcium-Lösung zur Entfernung des Alkohols.

¹⁾ Benutzt wurde ein Pulfrichsches Refraktometer (Zeißsche Neukonstruktion). Die Berechnungen wurden nach den Angaben des »Refraktometrischen Hilfsbuchs« von Roth und Eisenlohr (Veit & Co., Leipzig 1911) ausgeführt.

$$n_{\alpha} = 60^{\circ} 22', n_D = 61^{\circ} 6', n_{\beta} = 63^{\circ} 10', t = 21.5^{\circ}, d_{22} = 0.7938.$$

	M_{α}	M_D	M_{β}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_{12}O_2$ 	32.55	32.72	33.13	0.58
Gef.	32.57	32.72	33.03	0.46
	+0.02	0.00	-0.10	-0.12
$n_{\alpha} = 60^{\circ} 41', n_D = 61^{\circ} 25', n_{\beta} = 63^{\circ} 7', t = 21^{\circ}, d_{22} = 0.7938.$				

	M_{α}	M_D	M_{β}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_{12}O_2$ 	32.55	32.72	33.13	0.58
Gef.	32.43	32.58	33.04	0.61
	-0.12	-0.14	-0.09	+0.03

Das Keten-acetal ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Petroläther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; auch in Wasser löst es sich in erheblicher Menge. Es ist leicht flüchtig, besonders mit Ätherdämpfen und hat einen schwachen, äther-artigen Geruch. Mit Permanganat und Soda tritt sofort Entfärbung unter Abscheidung von Mangandioxyd ein. Eine Lösung von Brom in Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff wird schnell entfärbt.

Während das Keten-acetal gegenüber Alkalien ziemlich beständig ist, wird es durch verd. Mineralsäuren in Essigester und Alkohol gespalten. Nach 16-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur besaß eine rein wäßrige Lösung noch gegenüber Permanganat ungesättigte Reaktion, während die saure Lösung nach dem Versetzen mit Soda nicht mehr von Permanganat entfärbt wurde.

Alkalimetalle oder Alkali-amide wirken sehr schnell auf die ätherische Lösung von Keten-acetal ein. Im letzteren Falle scheidet sich unter Ammoniak-Entwicklung ein weißes Salz ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser reduziert die wäßrige Lösung ammoniakalische Silberlösung schon nach wenigen Minuten zu metallischem Silber.