

Äther-lösliches erhalten und zusammen mit der Fraktion I noch einmal destilliert:

Sdp._{0,1} 115°; $n_D^{20} = 1.4685$; $[\alpha]_D^{20} = +26.5^\circ$ (Chloroform, c = 2.073). OCH₃: 39.44%.

0.5 g Trimethyl-fructose wurden mit 1 g frisch destilliertem Phenylhydrazin und 20 ccm 20-proz. Essigsäure 1/2 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Der ausgeschiedene braune Sirup wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug regelmäßig über 0.8 g.

Die niedrigschmelzende Modifikation des Osazons entsteht, wenn man den Sirup in Äthanol löst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und bei Zimmer-Temperatur stehen läßt. Sie bildet bräunliche Krystallnadeln, die auf Ton von anhaftendem Öl befreit und durch wiederholte Umkrystallisation rein gewonnen wurden. Schmp. 78–80°. Mischprobe: keine Depression.

Die höher schmelzende Modifikation entsteht beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder beim Schmelzen im Hochvakuum mit nachfolgender Krystallisation aus Äther. Diese Krystalle sind rein hellgelb. Schmp. 123–125°. Mischprobe: keine Depression.

0.1129 g Sbst.: 0.1863 g AgJ. — C₂₁H₃₈O₄N₄. Ber. OCH₃ 23.3. Gef. OCH₃ 27.81.

Der Schmelzpunkt wurde, wie an anderer Stelle noch ausgeführt wird, stets niedriger als der von W. N. Haworth und A. Learner angegebene gefunden.

102. F. Adickes: Ester-Alkoholat-Verbindungen und Acetessigester-Kondensation. (V. Mitteil. über die Anlagerung von Alkali-Alkoholaten an Säure-ester¹.)

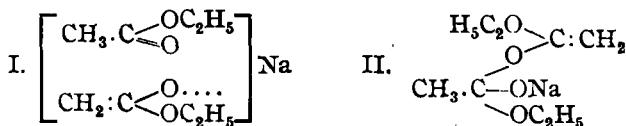
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 4. Februar 1932.)

Wie an andern Ort im einzelnen gezeigt wird, hat es sich bei der Untersuchung von nunmehr 45 Äthylestern der allerverschiedensten Konstitutionen herausgestellt, daß nur der Ameisensäure-ester, Oxalsäure-ester, Trifluor-essigsäure-ester²) und die α -Ketosäure-ester mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension stabile Anlagerungsverbindungen bilden. Bei diesen Estern liegt also das zweifellos³) immer an zunehmende Gleichgewicht R.C(:O).OC₂H₅ + NaOC₂H₅ = R.C(ONa)(OC₂H₅)₂ vollkommen auf Seiten der Verbindung.

¹) Frühere Mitteilungen: B. 58, 1992 [1925], 59, 2522 [1926], 60, 272 [1927], 63, 3012 [1930]. ²) Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique 35, 412 [1926].

³) Daß das Gleichgewicht bei allen Estern besteht, nur eben ganz auf Seiten von Alkohol und Ester liegt, wird durch die schon bei der Berührung der ätherischen Ester-Lösung mit dem suspendierten unlöslichen Alkoholat schnell stattfindenden Umesterungsreaktionen so gut wie bewiesen, die nur durch die Annahme der Anlagerung des einen und Abspaltung des anderen Alkoholates leicht verständlich werden, B. 63, 3017, 3026 [1930]. Dort wurde auch auf die Umesterung bei zugleich Methyl und Äthyl enthaltenden Oxalester-Alkoholat-Verbindungen eingegangen.

Im Widerspruch hierzu stand die von H. Scheibler zunächst vorgeschlagene Formulierung des Zwischenproduktes⁴⁾ bei der Acetessigester-Kondensation als $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, die er später⁵⁾ durch die Formel I ersetzte. Jedoch glaubt Scheibler⁶⁾ immer noch, ein beständiges Anlagerungsprodukt von Äthylat an Essigsäure-ester annehmen zu müssen: $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das in dem „primären Reaktionsprodukt“ bei den Acetessigester-Kondensationen und der Claisenschen Zimtsäure-Synthese⁶⁾ in beträchtlichen Mengen enthalten sein soll.



Zur Untersuchung auf Anlagerungsfähigkeit ließen wir die Ester bei Zimmer-Temperatur auf eine ätherische Suspension von alkohol-freiem Natriumäthylat bis zu 10 Stdn. einwirken. Lösung und Bodenkörper wurden dann auf die Entstehung einer Anlagerungsverbindung untersucht und der Ester zurückgewonnen. Scheibler⁷⁾ bemängelt diese Methode und schlägt längeres Erhitzen vor, um die Reaktion zu erzwingen. Beim Essigester würde ich dann die von ihm beobachtete Gewichtszunahme des Äthylates bestätigen müssen, die die Entstehung von ortho-essigsäure-diäthylester-saurem Natrium beweise. Es bleibt unverständlich, wieso diese Gewichtszunahme, die wegen der Natracetessigester-Bildung und der Bildung des von ihm festgestellten Zwischenproduktes („primären Reaktionsproduktes“) natürlich eintreten muß, irgend etwas über das Vorhandensein einer Anlagerungsverbindung zwischen Essigester und Natriumäthylat beweisen soll. Die Erwartung, daß der zur Acetessigester-Bildung unfähige und deshalb für diese Untersuchung geeignete Trimethyl-essigsäure-ester, dessen veränderte Konstitution für die Anlagerungsfähigkeit wohl ohne Bedeutung sein dürfte, keine Additionsverbindung nachweisen ließe, wurde vollkommen bestätigt.

Diese von Scheibler angenommene Essigester-Äthylat-Verbindung ist auch keineswegs notwendige Voraussetzung für die Ester-Enolat-Bildung aus Ester und Äthylat (I. Reaktionsstufe der Acetessigester-Kondensation), sondern nur eine Möglichkeit. Scheibler stellt ja selbst die Ester-Enolate aus Metall und Ester her. So werden sie zum mindesten im Gleichgewicht auch aus Ester und Äthylat entstehen. Aber selbst wenn die Anlagerungsverbindung notwendige Zwischenstufe wäre, brauchte sie doch nicht beständig zu sein. Es würde schon eine nicht nachweisbare Konzentration genügen⁸⁾, um den von Scheibler angenommenen Reaktionsverlauf zu erklären. Der Schluß endlich, daß in dem „primären Reaktionsprodukt“ der Acetessigester-Synthese (und Claisenschen Zimtsäure-Synthese)⁶⁾ neben Natracetessigester und der „Molekülverbindung“ auch noch die Natriumäthylat-Essigester-Verbindung sein müsse, weil bei der Zerlegung mit Wasser mehr Natrium-

⁴⁾ das einerseits in Natracetessigester und Alkohol, andererseits in Keten-acetal und Natriumacetat zerfallen kann.

⁵⁾ A. 458, 1 [1927]. ⁶⁾ A. 445, 145 [1925]. ⁷⁾ A. 458, 9—12 [1927].

⁸⁾ Das gilt ebenso für alle anderen Erklärungen, die $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ als Zwischenstufe der Acetessigester-Synthese annehmen.

acetat als Keten-acetal entstehe, ist nicht beweiskräftig, denn warum soll nicht auch ein Teil der „Molekülverbindung“ mit Wasser in Ester, Natrium-acetat und Alkohol zerfallen? Der Ester kann dann teils der Beobachtung entgangen, teils durch das Alkali des auch entstehenden Natracetessigesters verseift worden sein.

Unklar ist es auch, weshalb Scheibler noch einmal die in keiner Weise experimentell gestützte Behauptung aufstellt, es existiere die vermeintlich von Claisen dargestellte Verbindung von Benzoesäure-ester und Natriumäthylat, trotzdem es nun von 2 Seiten festgestellt ist⁹⁾, daß die Annahme Claisens ein leicht begreiflicher Irrtum war, und die Verbindung nicht in nachweisbarer Menge entsteht.

Auch hier empfiehlt Scheibler zu erhitzen. Die Einstellung des bei allen Estern anzunehmenden Gleichgewichts ist aber, wie gesagt, eine sehr schnelle. Das bestätigt auch die Beobachtung der Bildung der bis jetzt bekannten beständigen Ester-Alkoholat-Verbindungen. Es ist deshalb zwecklos zu erhitzen, um die Verbindung zu erhalten. Im Gegenteil, man könnte eher Dissoziation erwarten. Auf jeden Fall steigt die Wahrscheinlichkeit der Ester-Zersetzung oder Kondensation in unerwünschten Nebenreaktionen. Zum Überfluß haben wir die früheren Ergebnisse noch einmal bestätigt.

Der von Scheibler gemachte Unterschied zwischen einer leicht eintretenden hydrolytischen Spaltung der Ester-Alkoholat-Verbindung und einer „eigentlichen“ Verseifung ist unverständlich. Dagegen kann man die leichtere Verseifbarkeit in alkohol. Lösung mit Natriumhydroxyd-Anlagerung erklären. Aber auch wenn man dieser unbewiesenen Annahme Glauben schenkt, genügt jeweils eine kleine, nicht faßbare Gleichgewichtskonzentration der Anlagerungsverbindung zum Verlauf der Verseifung, so daß jedenfalls diese Überlegung für die Rettung der Claisenschen Benzoesäure-ester-Alkoholat-Verbindung gar nicht in Frage kommt.

Für die Anlagerungsfähigkeit ist wahrscheinlich nicht nur die Konstitution der Säure, sondern auch die des Alkohols in Ester und Alkoholat von ausschlaggebender Bedeutung. Die geplante Ausdehnung der Untersuchung auf die Ester und Alkoholate des Glykols, Benzylalkohols, Phenols usw. ist deshalb von Bedeutung, weil sie vielleicht durch Analogieschluß einen Beitrag zu der Frage liefern kann, ob das „primäre Reaktionsprodukt“ bei der Acetessigester-Synthese besser nach Scheibler¹⁰⁾ als I oder nach Claisen¹¹⁾ als II zu formulieren ist. Denn letzteres ist als Anlagerungsverbindung des Alkoholates $\text{CH}_2\text{:C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (Essigester-Enolat) an ein Essigester-Molekül aufzufassen. Ist dies Alkoholat durch besondere Anlagerungsfähigkeit ausgezeichnet, so ist sie auch beim Natrium-malonester und Natracetessigester zu erwarten, die darauf untersucht werden sollen.

Die von Scheibler¹⁰⁾ gegen Claisens Formulierung angeführten Gründe sind nicht zwingend: I. Alkohol-Abspaltung und Natracetessigester-Bildung beim Erhitzen des „primären Reaktionsproduktes“ auf 78° im Vakuum. Die Natracetessigester-Bildung ist hierbei gar nicht nachgewiesen, sondern nur der abgespaltene Alkohol, der auch aus anderen Quellen stammen kann. Das Produkt ist ja keineswegs einheitlich, sondern enthält Natracetessigester und, wie ich vermute, auch (vielleicht krystallalkohol-haltiges) Natriumalkoholat. Die Unfähigkeit des Rückstandes zur Keten-acetal-Spaltung sagt nicht viel. Sollte der Alkohol wirklich aus dem Zwischenprodukt stammen, so ist die bei Claisens Formel notwendige Umlagerung auch in festem Zustand bei erhöhter Temperatur wohl nicht so unwahrscheinlich. — II. Bei Estern mit nur einem α-Wasserstoff-Atom könne die Reaktion, den Tatsachen ent-

⁹⁾ B. 58, 1994 [1925].

¹⁰⁾ A. 458, 4 [1927].

¹¹⁾ B. 38, 714 [1905].

sprechend, bei seiner Formulierung nur bis zum „primären Reaktionsprodukt“ gehen, da ein Wasserstoffatom zur Alkohol-Abspaltung nicht vorhanden sei, während bei Claisens Formel die gewöhnliche Umlagerung unter Natriumäthylat-Abspaltung vor sich gehen könne. Hiergegen ist geltend zu machen, daß die von Scheibler offenbar aus diesem Grunde angenommene Art der Umwandlung des „primären Reaktionsproduktes“ in Natracetessigester durch direkte Alkohol-Abspaltung zwischen dem Äthoxyl des Ester-Moleküls und der CH_2 -Gruppe des Enolat-Moleküls seiner Komplexformel an sich so unwahrscheinlich und gezwungen ist, daß die so erhaltene Übereinstimmung von Formulierung und Tatsachen keine stichhaltige Begründung bedeutet. — III. Die Verdrängung des Ester-Moleküls durch Benzaldehyd im „primären Reaktionsprodukt“ von Essigester erscheint mir auch bei Claisens Formulierung, entgegen Scheiblers Meinung, durchaus vorstellbar.

Was die Kritik an Scheiblers Formulierung der Acetessigester-Kondensation von I. M. Snell und S. M. Mc Elvain¹²⁾ und von M. C. Franklin und W. F. Short¹³⁾ betrifft, so können da erst weitere Versuche entscheiden. Eines läßt sich aber schon jetzt sagen: Wenn Franklin und Short daraus, daß sie aus der Umsetzung des „primären Reaktionsproduktes“ mit Aryl- oder Alkyhalogeniden nur Derivate des Acetessigesters erhalten, schließen, daß weder die erste, noch die zweite Scheiblersche Formel hierfür stimmen kann, dann ist das unberechtigt. Der Körper muß naturgemäß viel zu instabil sein, als daß man bei 100° oder gar 200° eine Umsetzung vor der Umlagerung erwarten könnte.

103. G. Elsen: Zur Deutung einiger Raman-Frequenzen der Kohlenstoff-Doppelbindung.

(Eingegangen am 29. Januar 1932.)

Vor ungefähr zwei Jahren haben Dadieu und Kohlrausch¹⁾ eine erweiterte Übersicht der Raman-Frequenzen gegeben, wobei auch verschiedene Atom-Schwingungen theoretisch abgeleitet wurden.

Beim Studium einiger auffallender Raman-Frequenzen in der Umgebung von $\nu = 1200-1300 \text{ cm}^{-1}$ wollte ich die beim fumar- und malein-, citracon- und mesaconsauren Natrium vorkommenden Frequenzen, welche von Trumpp²⁾ untersucht und neuerdings auch von Kohlrausch³⁾ nachgewiesen, aber nicht gedeutet worden sind, zuordnen, als ich bemerkte daß merkwürdigerweise diese Raman-Linien auch bei verschiedenen Benzol-Derivaten auftauchen. Bei einer näheren Durchforschung dieser Materie kam ich zum Schluß, daß diese Frequenzen sich in zwei Gruppen einteilen lassen: 1. in die bei (im Mittel) 1200^{-1} und 2. in die bei (im Mittel) 1275 cm^{-1} , und daß diese Linien Schwingungen von Kohlenstoff-

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 750 [1931], **51**, 3124 [1929].

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **130**, 591 [1928].

¹⁾ A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, B. **63**, 251 [1930].

²⁾ B. Trumpp, Ztschr. Physik **64**, 777 [1930].

³⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie, XII, Tabellen.