

besonderen vermögen Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher bei Zuckern durchaus kein für Konstitutionsfragen¹⁰⁾ eindeutiges Bild zu liefern.

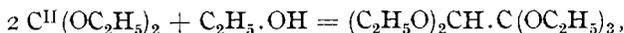
Nachdem erwiesen ist, daß die Depolymerisations-Vorgänge bei verschiedenartigen Lösungen von Cellobiose, Maltose, „Cellotriose“ und α -Dextrin übereinstimmend durch S-förmige Kurven charakterisiert sind, liegt die Annahme nahe, daß in allen 4 Fällen die dem Kurvenverlauf zugrundeliegenden Vorgänge ähnlicher Natur sind. Es ist zu erwarten, daß die aufgedeckten Erscheinungen auch für andere Fälle zutreffen, und daß daher derartigen Vorgängen für die Kohlenhydrat-Chemie eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Bei der Erweiterung des Versuchsmaterials soll besonders auf die Frage Rücksicht genommen werden, ob die je nach den Lösungsbedingungen stabile oder instabile polymere Form in einem Zusammenhang mit dem „Krystall-Molekül“¹¹⁾ steht.

105. Helmuth Scheibler und Anton Schmidt: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, VI. Mitteil.: Über Tri-[kohlenoxyd-diäthylacetal]-äthylalkoholat (Heptaäthoxy-propan) und über den Reaktions-Verlauf der „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ des Diäthoxy-essigesters.

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

(Eingegangen am 1. März 1933.)

Diäthoxy-essigester erleidet unter der Einwirkung von Natriumäthylat bei 50–60° eine eigenartige Spaltung, bei der Kohlenoxyd-diäthylacetal (Diäthoxy-methylen), eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom, entsteht¹⁾. Die ungeweine Reaktionsfähigkeit dieser Methylenverbindung erschwert ihre Darstellung in reinem Zustand; doch ließen sich mehrere Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals unter den Einwirkungsprodukten von Natriumäthylat auf Diäthoxy-essigester isolieren²⁾. Genauer charakterisiert sind Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester (Pentaäthoxy-äthan), das sich aus 2 Mol. Kohlenoxyd-acetal und 1 Mol. Äthylalkohol bildet:



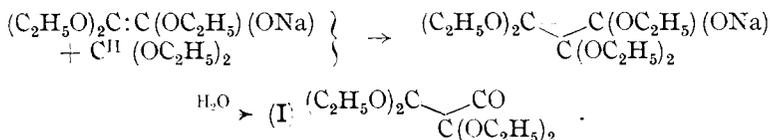
und eine aus 1 Mol. Kohlenoxyd und 2 Mol. Kohlenoxyd-diäthylacetal zusammengesetzte Verbindung, wahrscheinlich Tetraäthoxy-cyclopropa-

¹⁰⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst u. O. Ant-Wuorinen, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2368; es sei außerdem darauf hingewiesen, daß bei der Benutzung von Campher und ähnlichen Substanzen für Mol.-Gew.-Bestimmungen die Möglichkeit von Verbindungs-Bildung zwischen Lösungsmittel und Substanzen berücksichtigt werden muß; vergl. Hess, Trogus u. Tomonari in Ztschr. physikal. Chem. (B) **16**, 351, 374, **17**, 241 [1932].

¹¹⁾ Über diesen Begriff vergl. z. B. K. Weissenberg, Ztschr. physikal. Chem. (A) **139**, 529 [1928]. ¹⁾ H. Scheibler, B. **59**, 1022 [1926].

²⁾ H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 131 [1932].

non (I). Dieses kann durch Anlagerung von Kohlenoxyd-acetal an Diäthoxy-essigester-Enolat und nachfolgende Zersetzung mit Wasser entstehen:



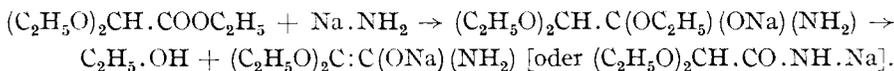
Die Einwirkung von Kaliumäthylat und von Magnesiumäthylat auf Diäthoxy-essigester liefert im wesentlichen die gleichen Reaktionsprodukte wie Natriumäthylat. Mit Aluminiumäthylat und Magnesiumäthylat-chlorid³⁾ werden dagegen bei 170–200° andere, niedrigsiedende Substanzen von Acetal-Charakter gebildet. Diese sind aus 1 Mol. Kohlenoxyd-acetal und 1 bzw. 2 Mol. Äthylen oder Äthyliden zusammengesetzt⁴⁾; es handelt sich wahrscheinlich um die Cyclopropan-Derivate II und III. Durch diese und die im folgenden beschriebenen Versuche ist bewiesen, daß bei der Spaltung des Diäthoxy-essigesters tatsächlich Kohlenoxyd-diäthylacetal gebildet wird.



Um nun auch die monomere Methylenverbindung in reinem Zustande zu isolieren, wurden weitere Untersuchungen ausgeführt. Da Alkohol mit dem entstandenen Kohlenoxyd-acetal sofort reagiert, wie aus der Bildung von Pentaäthoxy-äthan hervorgeht, so wurde Natriumäthylat durch Natrium-amid ersetzt, in der Annahme, daß sich bei der Reaktion mit Diäthoxy-essigester dessen Ester-Enolat neben Ammoniak bilden würde:



Es zeigte sich aber, daß auch in diesem Falle Abspaltung von Alkohol eintritt, der sich mit einem Teil des Natrium-amids unter Bildung von Natriumäthylat umsetzt. Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht die Natriumverbindung des Diäthoxy-acetamids:



Es wurde vermutet, daß die Metallverbindungen der sekundären Alkylamine einen anderen Reaktionsverlauf zeigen würden^{4a)}. Die Verbindungen mit Alkalimetallen, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{K}$, sind nicht bekannt, und deren Darstellung stieß bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Dagegen ist von Frankland die Zinkverbindung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{Zn}$ beschrieben worden, die durch Umsetzung von Zinkäthyl mit Diäthylamin entsteht⁵⁾. Ferner sind in neuerer Zeit Magnesiumhalogenverbindungen durch Umsetzung von

³⁾ Darstellung nach H. Meerwein u. R. Schmidt, A. **444**, 236 [1925].

⁴⁾ Über die Abspaltung von Äthyliden-Resten aus Magnesiumäthylat bei 380–410° vergl. Terentief, C. **1924**, II 2579; vergl. auch Nef, A. **298**, 219, 228 [1897].

^{4a)} Über Diphenylamin-kalium vergl. W. Schlenk u. E. Markus, B. **47**, 1673 [1914].

⁵⁾ Jahresber. Fortschr. Chem. **1857**, 419 (Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie IV, 674).

Magnesiumhalogenalkylen mit verschiedenen Aminbasen, auch mit solchen von sekundärem Charakter, erhalten worden⁶⁾.

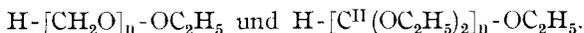
Die günstigsten Resultate wurden mit Diäthyl-aminomagnesiumbromid, dem Umsetzungsprodukt von Diäthylamin mit Äthyl-magnesiumbromid, erhalten. Dieses reagiert in Gegenwart von Äther bereits in der Kälte mit Diäthoxy-essigester. Nach dem Abdampfen des im Überschuß angewandten Diäthylamins geht ein hochsiedendes Destillat im Vakuum der Wasserstrahl-Luftpumpe bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 180° über, aus dem sich durch mehrfache Destillation als Hauptfraktion eine konstant bei 118°/14 mm siedende, äther-artig riechende Flüssigkeit abtrennen ließ. Diese hat Acetal-Charakter, d. h. sie wird durch wäßrige Mineralsäuren leicht verseift, ist aber unempfindlich gegenüber Alkalien. Mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung zeigt sie nur ein schwaches Reduktionsvermögen. Nach der Elementar-analyse, der Äthoxy- und Molekulargewichts-Bestimmung handelt es sich um Heptaäthoxy-propan, eine Verbindung, die aus 3 Mol. Kohlenoxyd-acetal und 1 Mol. Äthylalkohol entstanden ist:



und die man auch als Tri-[kohlenoxyd-diäthylacetal]-äthylalkoholat bezeichnen kann. Durch Verseifung mit wäßriger Salzsäure und nachherige Behandlung mit Lauge läßt sich die zunächst gebildete Mesoxalaldehydsäure in Tartronsäure (Oxy-malonsäure) überführen⁷⁾. Hierdurch wird die angenommene Konstitution des aus Diäthoxy-essigester und Diäthylamino-magnesiumbromid erhaltenen Reaktionsproduktes bestätigt.

Beim Heptaäthoxy-propan handelt es sich um das nächst höhere Homologe des bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxy-essigester erhaltenen Pentaäthoxy-äthans. Das erste Glied dieser Reihe ist der aus 1 Mol. Kohlenoxyd-acetal und 1 Mol. Äthylalkohol gebildete Orthoameisensäure-triäthylester, den A. Wohl und B. Mylo⁸⁾ als Spaltungsprodukt eines Derivates der Diäthoxy-essigsäure, nämlich des Bis-[diäthoxy-acetyl]-azins, beim Kochen mit Alkohol erhielten.

Bei der Einwirkung verschiedener Kondensationsmittel auf Diäthoxy-essigester wird also das durch Spaltung aus diesem Ester gebildete Kohlenoxyd-acetal in verschiedene Polymerisationsprodukte übergeführt, die ebenso wie die von Staudinger⁹⁾ untersuchten Poly-oxymethylene durch Anlagerung additionsfähiger Verbindungen, in diesem Falle des Äthylalkohols, stabilisiert worden sind:



Während aber die Depolymerisation bei den alkohol-haltigen polymeren Oxymethylen bereits durch Erhitzen leicht gelingt, war dies beim Pentaäthoxy-äthan und Heptaäthoxy-propan nicht möglich.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich eine neue Erklärung für den Reaktions-Verlauf der „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ des Diäthoxy-

⁶⁾ V. Grignard u. J. Colonge, Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 929 (C. **1932**, I 2830); K. Ziegler u. H. Ohlinger, A. **495**, 84 [1932].

⁷⁾ Fenton, Journ. chem. Soc. London **87**, 816 [1905].

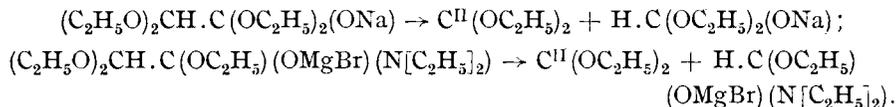
⁸⁾ B. **45**, 338 [1912].

⁹⁾ Helv. chim. Acta **8**, 41, 67 [1925].

essigesters. Früher war angenommen worden, daß das Ester-Enolat unbeständig wäre und bei Temperatur-Erhöhung folgendermaßen zerfiel:



Eine solche Spaltung einer Äthylen-Verbindung unter Sprengung der Kohlenstoffkette war ohne Analogie, und es fehlte auch hier der triftige Grund für dieses Verhalten. Wahrscheinlicher ist es, daß der Spaltung die Orthoessigsäure-ester-Derivate unterliegen, die durch Addition der Metall-alkoholate oder -amide an Diäthoxy-essigester gebildet werden¹⁰⁾:



Unmittelbar an die Abspaltung von Kohlenoxyd-acetal schließt sich der weitere Zerfall der gleichzeitig entstandenen Orthoameisensäure-ester-Derivate¹¹⁾ an. Hierbei wird Äthylalkohol gebildet, von dem je 1 Mol. mit 1, 2 oder 3 Mol. Kohlenoxyd-acetal in Reaktion tritt, um Triäthoxymethan (Orthoameisensäure-triäthylester), Pentaäthoxy-äthan oder Heptaäthoxy-propan zu bilden.

Dieser Vorgang kann mit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus gewissen Carbonsäuren, z. B. Trichlor-essigsäure, Triphenyl-essigsäure und Malonsäure, verglichen werden. Allerdings scheint die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung nur unter gewissen Umständen einzutreten; ein besonderes Erfordernis ist offenbar der salzartige Charakter der Orthoester-Derivate. Beim Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester (Pentaäthoxy-äthan) handelt es sich im Gegensatz hierzu um einen reinen Äther; diese Verbindung läßt sich ohne Zersetzung unter normalem Druck destillieren²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natrium-amid auf Diäthoxy-essigester.

Zu einer ätherischen Suspension von überschüssigem, feingepulvertem Natrium-amid (2 g) wurden 5 g Diäthoxy-essigester allmählich unter mechanischem Rühren hinzugefügt und das Rühren so lange fortgesetzt, bis die Ammoniak-Entwicklung beendet war. Nach dem Abfiltrieren von nicht in Reaktion getretenen Natrium-amid und gebildeten Natriumäthylat fügte man zum Filtrat eine ätherische Lösung von 2 g wasser-freier Ameisensäure, worauf Natriumformiat ausfiel. Zur Entfernung der überschüssigen Ameisensäure wurde mit gepulvertem Kaliumcarbonat geschüttelt. Nach dem Abdampfen der filtrierten, ätherischen Lösung krystallisierte der Rückstand. Er bestand bis auf eine geringe, durch Petroläther extrahierbare, ölige Beimengung, die sodaalkalische Permanganat-Lösung stark reduzierte, aus Diäthoxy-acetamid (Schmp. 81–82°).

¹⁰⁾ Derartige Orthoester-Derivate sind als Vorstufen der Ester-Enolate anzunehmen, vergl. H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. **458**, 3 [1927].

¹¹⁾ vergl. H. Scheibler, B. **60**, 554 [1927], **64**, 2914 [1931].

Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diäthoxy-essigester.

Zu einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, die aus 7.2 g Magnesium (0.3 At.) und überschüssigem Äthylbromid hergestellt worden war, fügte man allmählich eine ätherische Lösung von 25 g (0.34 Mol.) Diäthylamin. Zur Beendigung der unter stürmischer Reaktion erfolgenden Äthan-Entwicklung wurde noch einige Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann eine ätherische Lösung von 35.2 g (0.2 Mol.) Diäthoxy-essigester zu der siedenden Flüssigkeit durch den Rückflußkühler zugegeben. Nach 4-stdg. Kochen wurden der Äther und das im Überschuß angewandte Diäthylamin abdestilliert und das in einem Ölbad befindliche Reaktionsgefäß mit einem senkrecht absteigenden Schlangen-Kühler verbunden, an den sich zwei hintereinander geschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Vorlagen anschlossen. Bei allmählicher Steigerung der Badtemperatur auf 180° wurde unter 14 mm Druck im Laufe von 6 Stdn. ein Destillat erhalten. Beim Fraktionieren desselben, zunächst unter normalem, dann unter vermindertem Druck, ging nach dem Abdestillieren des Äthers und Diäthylamins ein Vorlauf (2.0 g) über, der von 112—118°/14 mm und eine Hauptfraktion (8.5 g), die konstant bei 118°/14 mm siedete. Die Destillate hatten einen amin-artigen Geruch; doch war die analysierte Hauptfraktion nach mehrmaliger Destillation frei von Stickstoff.

4.857 mg Sbst.: 10.365 g CO₂, 4.520 g H₂O.

C₁₇H₃₆O₇ (352.3). Ber. C 57.91, H 10.30. Gef. C 58.20, H 10.42.

Die Äthoxygruppen-Bestimmung nach Zeisel gab einen viel zu geringen Wert, weil eine flüchtige Substanz, wahrscheinlich Äthyläther, abgespalten worden war, die sich der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzogen hatte. Erst nachdem 3 Stdn. mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt worden war, wurden nach dem Einbringen des Rohr-Inhaltes in die Zeisel-Apparatur unter Zuhilfenahme eines CO₂-Stromes annähernd stimmende Analysenzahlen erhalten, aus denen sich eindeutig ergibt, daß die Substanz 7 Äthoxygruppen enthält:

0.1132 g Sbst.: 0.5210 g AgJ. — 7C₂H₅O. Ber. 89.5, gef. 88.3.

Molekulargewichts-Bestimmung (ebullioskopisch): 0.2180 g Sbst. in 15.98 g Benzol: Δ = 0.1°. Mol.-Gew. Ber. 352, gef. 351.

Heptaäthoxy-propan ist eine schwach äther-artig riechende Flüssigkeit, die in Wasser schwer löslich und in Äther, Alkohol, Methanol, Chloroform, Benzol und Petroläther leicht löslich ist. Beim Erhitzen bis auf 200° ist es beständig und spaltet auch mit Magnesium, das mit Jod und Quecksilberchlorid aktiviert worden war, bei 200° keinen Alkohol ab. Gegenüber wäßrigen, alkalischen Lösungen ist es selbst beim Erwärmen indifferent, doch wird es durch verd. Salzsäure oder Schwefelsäure schon bei Zimmer-Temperatur zunächst zu einer aldehyd-artig riechenden Substanz, wahrscheinlich Mesoxalaldehydsäure-äthylester, verseift.

Umwandlung von Heptaäthoxy-propan in Tartronsäure.

1.5 g Heptaäthoxy-propan wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit starker Natronlauge alkalisch gemacht und wieder 15 Stdn. stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde mit essigsaurem Phenyl-hydrazin versetzt, 1/2 Stde. auf 50° erwärmt und nach dem Erkalten ausgeäthert. Hierdurch werden geringe Beimengungen von

Glyoxylsäure entfernt. Die wäßrige, filtrierte Lösung erwärmte man dann fast zum Sieden und versetzte mit einer gleichfalls heißen, wäßrigen Bariumchlorid-Lösung, so lange, als sich noch ein Niederschlag bildete¹²⁾. Dieser wurde nach dem Absitzen auf dem Wasserbade filtriert und mit heißem Wasser abgewaschen (1.20 g oder 72.5 % d. Th.).

Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-Trockenapparat bei 110° getrocknet. Die Bariumbestimmung gab einen auf das Bariumsalz der Tartronsäure stimmenden Wert:

0.2064 g Sbst.: 0.1887 g BaSO₄. — C₃H₂O₅Ba (255.42). Ber. Ba 53.79. Gef. Ba 53.80.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

106. Josef Pirsch: Mischungen sterisch gleichartiger Verbindungen mit verschiedenen Liganden als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 1. März 1933.)

In der im letzten Berichte-Heft¹⁾ erschienenen Abhandlung wurde über Anwendung von Mischungen der Diastereomeren Bornylbromid-Isobornylbromid als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung berichtet. Dabei konnte unter anderem festgestellt werden, daß die Größe der Molardepression bei den einzelnen Lösungsmittel-Gemischen sich nach der einfachen Mischungsregel aus der Größe der Molardepressionen und aus dem molar-prozentuellen Mischungs-Verhältnis der beiden reinen Lösungsmittel-Komponenten er rechnen läßt.

Es ist nunmehr von Wichtigkeit, die bisher experimentell gefundenen Ergebnisse, ganz besonders die dabei beobachtete Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Lösungsmittel-Gemischen, durch weitere Beispiele zu ergänzen und zu stützen. Aus diesem Grunde zog ich die sterisch gleichartigen Verbindungen Bornylchlorid und Bornylbromid in den Kreis meiner Untersuchung, weil bei diesen Stoffen infolge weitgehender Analogien dieselben Ergebnisse wie bei den Diastereomeren Bornylbromid-Isobornylbromid zu erwarten waren. Auch der große Unterschied der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für Bornylchlorid, $E = 46.5$ ²⁾, wie für Bornylbromid, $E = 67.4$ ¹⁾, war entscheidend, die Überprüfung der bisherigen Befunde gerade bei diesem Körperpaare durchzuführen. Schließlich war für die Auswahl dieser beiden Stoffe noch der Umstand maßgebend, daß bei diesen Verbindungen keine Gleichgewichts-Umlagerungen in die Iso-Reihe bei den hier gegebenen Bedingungen sich geltend machen, wie solche bei Isobornylbromid(chlorid) in Camphen-Bromhydrat(Chlorhydrat) nach den Untersuchungen von Meerwein³⁾ gegeben sind.

¹²⁾ vergl. Pinner, B. 18, 752 [1885].

¹⁾ Pirsch, B. 66, 349 [1933].

²⁾ Pirsch, B. 65, 862, 1839 [1932].

³⁾ Meerwein, B. 53, 1815 [1920], 55, 2500 [1922]; A. 435, 174 [1924], 453, 16 [1927].