

# Über propionylirte Schleimsäureester

von

**P. Fortner und Zd. H. Skraup.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1894.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns mitgetheilt, dass Schleimsäurediäthylester mit Acetylchlorid behandelt, je nach Umständen zwei verschiedene Verbindungen liefert, die beide nach Zusammensetzung, Moleculargewicht, infolge Bestimmung der Acetyle und ihrem sonstigen Verhalten als isomere Tetracetylschleimsäurediäthylester angesehen werden mussten.

Um über diese Verhältnisse genaueren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung von Propionylchlorid auf den Schleimsäurediäthylester untersucht. Diese hat nun ergeben, dass das genannte Agens bei der Einwirkung ohne Drucksteigerung den von uns erwarteten Tetrapropionylester, beim Erhitzen unter Druck aber wesentlich eine niedriger schmelzende und leichter lösliche Verbindung liefert, die sich als der Tripropionylester des Schleimsäuremonoäthylesterlactons herausgestellt hat.

Bei jeder Reaction sind dem Hauptproducte kleine Mengen des anderen Esters beigemischt, die in den schwerer, beziehungsweise leichter löslichen Fractionen auftreten.

## Darstellung des Tetrapropionylesters.

10 g reiner Schleimsäurediäthylester wurde mit etwas mehr als der für den Eintritt von vier Propionylgruppen nothwendigen Menge Propionylchlorid (18 g) am Wasserbade unter Rückflusskühlung bis zum Sieden des Kolbeninhaltes erhitzt.

Nach etwa zwei Stunden hatte die Chlorwasserstoffgasentwicklung bedeutend nachgelassen und das Reaktionsgemenge war in vollkommen klare Lösung übergegangen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte war es zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, der an der Pumpe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von  $112^\circ$ , der nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bis auf  $118\text{--}120^\circ$  stieg. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Eisessig, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in schön ausgebildeten wasserklaren Krystallen ausfällt. Die im langen Bajonetrohr ausgeführte Elementaranalyse liess den Tetrapropionylester erkennen.

0·2234 g Substanz lieferten 0·4403 g  $\text{CO}_2$  und 0·1464 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·1201 g C und 0·0162 g H.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CHO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O})_4$
C .....	53·75	53·87
H .....	7·27	6·93

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

#### 1. Titration mit KOH.

Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohol übergossen, am Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt und allmähig etwas mehr als die berechnete Menge Zehntel-Normalkalilauge zufließen gelassen. Gleich nach dem ersten Tropfen trat Gelbfärbung des Kolbeninhaltes ein, die nach Zusatz der gesammten Menge Lauge in Braungelb überging. Nach  $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde mit Zehntelsäure angesäuert und zurücktitirt.

0·3431 g Ester verbrauchten  $43\cdot47 \text{ cm}^3$  Zehntel-Normallauge.

	Gefunden	Berechnet für 6 Mol. KOH
KOH.....	71·30%	68·60%

## 2. Wägung des Kaliumpropionats.

Der titrirte Kolbeninhalt wurde zur Trockene gebracht, viermal mit absolutem Alkohol extrahirt, der alkoholische Extract am Wasserbade verdunstet und bei  $130^\circ$  getrocknet und gewogen.

0·3413 g Ester gaben 0·3290 g  $\text{K} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ .

	Gefunden	Berechnet für 4 Propionyl
$\text{K} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \dots$	96·3 $\frac{0}{10}$	91·4 $\frac{0}{10}$

## Äthoxylbestimmung.

Die nach der Methode von Zeisel vorgenommene Äthoxylbestimmung ergab die unzweifelhafte Anwesenheit von zwei  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$ -Gruppen.

0·2110 g Ester lieferten 0·1940 g AgJ, entsprechend 0·0372 g Äthoxyl.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 2 ( $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ )
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \dots \dots$	17·6	18·3

## Verseifung mit Alkalien.

3 g des Tetrapropionylschleimsäurediäthylesters wurden in gelinder Wärme in circa 120  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst, mit 39·6  $\text{cm}^3$  einer alkoholischen Normalkalilauge (berechnet 36·6  $\text{cm}^3$ ) versetzt, wobei sofort ein bräunlicher Niederschlag ausfiel, und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde ein aliquoter Antheil des Reaktionsgemisches mit Zehntel-Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Es waren nur 35·8  $\text{cm}^3$ , nach weiterem 24stündigen Stehen 36·6  $\text{cm}^3$  verbraucht. Nach dem Erwärmen am Rückflusskühler ballte sich das abgeschiedene Pulver unter gleichzeitiger Bräunung zusammen. Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung von der Ausscheidung durch Filtration getrennt. Sie enthielt nur propionsaures Kali.

Der Filterinhalt wurde mit Wasser aufgenommen, stark eingengt und mit 30 $\frac{0}{10}$ igem Alkohol vermischt. Es schied sich

nur eine geringe Menge schleimsaures Kali aus, das abgesaugt und gewogen wurde; es waren 0·0849 g, etwa 3% der Theorie. Das Filtrat wurde wiederum zur Trockene gebracht und, da es keinen in Wasser unlöslichen Rückstand hinterliess, mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag enthielt nur Blei- und Kaliumacetat. Das ausgefällte Bleisalz wurde in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und dann filtrirt. Das braungefärbte Filtrat wurde mit Kalkmilch genau neutralisirt und der gelbliche Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat davon setzte auf Zusatz von Alkohol wieder ein Kalksalz ab, das gleichfalls filtrirt wurde. Das letzte Filtrat endlich wurde zur Trockene gebracht und setzte beim Einengen nur ganz geringe Mengen von Kalksalz ab.

Alle drei Kalksalze waren in Salzsäure spielend leicht löslich und nur das erste und das dritte schieden beim Einengen höchst minimale Mengen einer krystallisirten Säure aus, die wahrscheinlich Schleimsäure ist.

Nach diesen Beobachtungen liefert das Tetrapropionat des Schleimsäurediäthylesters mit Alkalien verseift, ebenso wie das  $\alpha$ -Tetracetat nur kleine Mengen Schleimsäure.

Die Verseifung mit Salzsäure haben wir nicht untersucht, da das Lactonesterpropionat mit Salzsäure erhitzt glatt Schleimsäure liefert und deshalb ein analoger Verlauf auch beim Tetrapropionat anzunehmen ist.

#### Darstellung des Tripropionyllactonesters.

5 g des Schleimsäurediäthylesters wurden mit 9 g Propionylchlorid vier Stunden hindurch einer Temperatur von 100° C. im zugeschmolzenen Rohre ausgesetzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr, dessen Inhalt vollkommen klar gelöst war, nur mässigen Druck. Nach 24stündigem Stehen wurde der Rohrinhalt entleert und im Vacuum das überschüssige Propionylchlorid abdestillirt. Das äusserst dickflüssige Reactionsproduct wurde oftmals mit leichtem Petroläther (300 cm<sup>3</sup>, Fractionen bis 60°) ausgekocht, die Petrolätherlösungen nach dem Erkalten abgegossen und zur Krystallisation ins Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Wurde die warme Lösung abge-

gossen, so fiel das Reactionsproduct beim Erkalten und Abdunsten des Lösungsmittels theilweise wieder ölig aus; im anderen Falle krystallisirte dasselbe in schönen, durchsichtigen, prismatischen Individuen. Die erste der auf diese Weise erhaltenen Fractionen enthielt der Hauptmenge nach den schon oben beschriebenen Tetrapropionylester, die übrigen einen Körper vom Schmelzpunkte 56—58°. Der Körper wurde behufs Reinigung in absolutem Äther, der ihn leicht und reichlich aufnimmt, gelöst und mit Petroläther vermischt bis eine leichte Trübung entstand; in der Kälte fielen dann gut ausgebildete Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bis 59° stieg.

#### Elementaranalysen.

1. 0·2326 *g* Ester gaben 0·4500 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1375 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1227 *g* C und 0·0152 *g* H.
2. 0·2121 *g* Ester gaben 0·4067 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1217 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1109 *g* C und 0·0135 *g* H.
3. 0·2133 *g* Ester gaben 0·4112 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1176 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1121 *g* C und 0·0131 *g* H.
4. 0·1181 *g* Ester gaben 0·2293 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0662 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0625 *g* C und 0·0073 *g* H.
5. 0·1220 *g* Ester gaben 0·2368 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0707 *g* H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0645 *g* C und 0·0078 *g* H.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C .....	52·76	52·55	52·76	52·95	52·90
H .....	6·56	6·40	6·12	6·23	6·44
	Berechnet für				
	Tetraester		Lactonester		
C .....	53·87		52·58		
H .....	6·93		6·91		

Die Elementaranalysen sind mit Kupferoxyd oder Bleichromat im offenen und geschlossenen Rohre ausgeführt worden. Sie zeigen, dass die Verbindung in ihrer Zusammensetzung von der des Tetrapropionates abweicht.

Die Propionylbestimmung wurde nach drei Methoden durchgeführt:

1. Titration mit KOH. Dieselbe geschah genau so wie beim Tetraester und lieferte folgende Zahlen.

0.3253 g Ester verbrauchten 39.72 cm<sup>3</sup> Zehntel-Normalkalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		4 Propion.	3 Prop. (Lactonester)
KOH.....	68.9	68.6	72.1

2. Wägung des Kaliumpropionats. Die titrirte Lösung des Esters wurde wiederholt eingedampft und mit absolutem Alkohol erschöpft, ebenso die alkoholischen Auszüge. Der endlich verbleibende Rückstand, der sich in Alkohol vollständig löste, wurde bei 130° getrocknet.

0.3253 g Ester gaben 0.2783 g K.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		4 Propion.	3 Prop. (Lactonester)
K.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ...	85.5	90.3	86.5

3. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Titration der flüchtigen Säure. Der Ester wurde mit einem Überschuss von alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre durch zwei Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt; die abgespaltene Propionsäure wurde hierauf nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure im Dampfströme abgetrieben und mit Zehntellaug titirt.

0.4408 g Ester verbrauchten 33.5 cm<sup>3</sup> Zehntel-Normallauge, entsprechend 0.2479 g Propionsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		4 Propion.	3 Prop. (Lactonester)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> .....	56.2	60.4	57.2

Verseifung mit concentrirter Salzsäure.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure durch zwei Stunden

am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Abdampfen des Kolbeninhaltes zurückgebliebene Schleimsäure war in deutlichen Krystallen abgeschieden und nur schwach gefärbt. Sie wurde bei 150° getrocknet und gewogen.

0·3406 g Ester gaben 0·1855 g Schleimsäure.

In 100 Theilen		Berechnet für	
	Gefunden	4 Propion	3 Prop. (Lactonester)
$C_6H_{10}O_8$ . . . .	54·4	42·8	54·1

Diese 0·1855 g Schleimsäure verbrauchten 18·32  $cm^3$  Zehntel-Normal-lauge, entsprechend 0·2619 g schleimsaures Kali.

In 100 Theilen		Berechnet für	
	Gefunden	4 Propion	3 Prop. (Lactonester)
$K_2 \cdot C_6H_8O_8$ ..	76·8	58·3	73·7

Die Constitution der Substanz als trisubstituierter Lactonsäureester wird durch die ausgeführte Äthoxylbestimmung ausser allen Zweifel gesetzt, denn es liess sich mit Bestimmtheit bloss eine Äthoxylgruppe nachweisen.

0·2351 g Ester gaben 0·1381 g AgJ, entsprechend 0·0265 g  $-C_2H_5 \cdot O$ .

In 100 Theilen		Berechnet für	
	Gefunden	3 Prop. (Lactonester)	
$-O \cdot C_2H_5$ . . .	11·3	11·6	

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Schleimsäure-diäthylester mit Propionylchlorid bei mässiger Einwirkung zwar das Tetrapropionat als Hauptproduct liefert, aber bei energischer Behandlung mit Propionylchlorid lactonisirt wird und in das Tripropionat des Schleimsäureäthylesterlactons übergeht, schien es nothwendig, die Beobachtungen, die der Eine von uns bei der Acetylrung gemacht hatte, zu wiederholen. Denn die Differenzen zwischen den analytischen Daten, die sich für das Tetracetat des Schleimsäureäthers und eines Triacetat des Schleimsäuremonoäthylesterlactons berechnen,

sind sehr gering. Und es war deshalb nicht unmöglich, dass die als  $\beta$ -Ester beschriebene Verbindung, die infolge ihrer Zusammensetzung, ihres Moleculargewichtes und der bei der Verseifung gesammelten quantitativen und qualitativen Daten seinerzeit nicht anders als eine mit dem  $\alpha$ -Ester (Tetracetat des Schleimsäurediäthylesters) isomere Verbindung aufgestellt werden konnte, auch eine durch Lactonisirung entstandene Verbindung sei.

Um hierüber sicheren Aufschluss zu erhalten, haben wir in beiden Acetylderivaten die Schleimsäure durch Kochen mit Salzsäure abgespalten und quantitativ bestimmt und ausserdem Äthoxylbestimmungen ausgeführt.

1·1311 g  $\alpha$ -Ester gaben 0·5533 g Schleimsäure, die 52·5 cm<sup>3</sup> Zehntel-Lauge verbrauchten, entsprechend 0·5512 g Schleimsäure.

0·2129 g Ester gaben 0·2197 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für (CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CHO·C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub>
Schleimsäure.	48·8 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	48·3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·O— . . .	19·78	20·73

Der vermeintliche  $\beta$ -Ester gab aber Zahlen, die mit der ursprünglich angenommenen Formel nicht, wohl aber mit der eines triacetylirten Lactonsäureesters stimmen.

1·1883 g gaben 0·6519 g Schleimsäure, die 63·8 cm<sup>3</sup> Zehntel-Lauge brauchten, entsprechend 0·6539 g Schleimsäure.

0·2155 g gaben 0·1499 g AgJ.

0·2216 g gaben 0·1339 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für	
		(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CHO·C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub>	(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CHOC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> CHCO <sub>2</sub>
Schleimsäure . . .	54·8 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>		
Äthoxyl . . . . .	13·3		
	11·6		
Schleimsäure . . .		48·3 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>	60·5 <sup>0</sup> / <sub>10</sub>
Äthoxyl . . . . .		20·73	13·0

Die seinerzeit mitgetheilten Daten für die Verseifung stimmen für die Lactonformel ebensogut, ja besser wie für die des Tetracetates.



Was die einigermaßen auffallende Lactonbildung anbelangt, so geht aus den früher von dem Einen von uns mitgetheilten Beobachtungen sicher hervor, dass sie durch das Acetylchlorid nicht, sondern nur durch die bei der Reaction freigewordene Salzsäure bewirkt werden kann. Denn das Tetracetat wird beim Erhitzen mit Acetylchlorid gar nicht verändert. Ob das Salzsäuregas vorzugsweise den Schleimsäurediäthyläther lactonisirt oder erst sein Tetracetat, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Nachdem, wie der Eine von uns beobachtet hat, der vermeintliche  $\beta$ -Ester, d. i. der acetylrte Lactonsäureester, unter Umständen schon bei gemässiger Einwirkung von Acetylchlorid auf Schleimsäureester das Hauptproduct sein kann, dürfte es sich ganz allgemein empfehlen, zur Acetylrung in Fällen, bei welchen Lactonbildung möglich wäre, nicht Acetylchlorid zu nehmen, sondern sie mit Essigsäureanhydrid vorzunehmen, welches, wie in der früheren Mittheilungen beschrieben worden ist, das Tetracetat glatt liefert.

---