

Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle

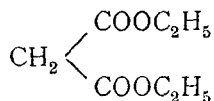
von

Dr. **Telemachos Komnenos**,
Privatdozent der Chemie.

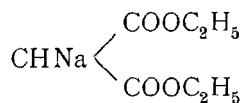
Aus dem Dambergi'schen pharm.-chemischen Laboratorium der Universität
zu Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1910.)

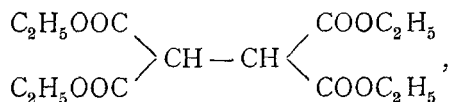
Bei der Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat
 NaOC_2H_5 auf ein Molekül Malonsäureäthylester



entsteht wie bekannt Natriummalonsäureäthylester



und bei nachheriger Einwirkung von einem Atom Jod bildet
sich nach den Angaben Bischoff's¹ Acetylentetracarbonsäure-
äthylester



eine Verbindung, welche in langen Nadeln krystallisiert und
bei 77° schmilzt.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 17, 2781.

Da ich nun von diesem Ester für meine Kondensationsversuche¹ brauchte, stellte ich ihn folgendermaßen dar.

Auf 160 g Malonsäureäthylester ließ ich die Lösung von 23 g Natrium in zirka 250 cm^3 absoluten Alkohol einwirken und zu dem Gemisch setzte ich die Lösung von 127 g Jod in Äther zu. Das so erhaltene Gemisch erwärmte ich auf dem Wasserbade bis zum Verjagen des Äthers und zu dem Rückstande setzte ich zirka 750 cm^3 Wasser. Nach dem Erkalten bildeten sich haufenweise nadelförmige Krystalle, welche filtriert und getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, genau bei 77° schmolzen, bestanden also aus ganz reinem Acetylentetracarbonsäureäthylester und die Ausbeute war eine sehr befriedigende.

Bei einer dieser Darstellungsarbeiten dachte ich statt Natriumäthylat das Natriummethylat zu gebrauchen, da ja das Alkoholat nur den Zweck hat, das eine Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe des Malonsäureesters durch Natrium zu ersetzen und folglich wäre es gleich, ob $NaOC_2H_5$ oder $NaOCH_3$ gebraucht wird. Ich löste also 23 g Natrium in zirka 250 cm^3 Methylalkohol, zu der Lösung setzte ich 160 g Malonsäureäthylester und zu dem Gemische² die Lösung von 127 g Jod in Äther. Beim Gießen der ätherischen Jodlösung in das Gemisch habe ich eine Wärmeentwicklung wahrgenommen, welche beim Gebrauch des Natriumäthylats nicht bemerkbar ist.

Das Reaktionsgemisch wurde nun weiter so behandelt wie beim Gebrauch von Natriumäthylat oben beschrieben wurde. Nach dem Verjagen des Äthers und dem reichlichen Wasserzusatz schied sich eine krystallinische Masse aus, welche filtriert und nach dem Auswaschen mit viel Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ich erhielt auf diese Weise zirka 58 g eines krystallinischen Körpers, welcher aber

¹ Über einen neuen Übergang von der Fettreihe in die aromatische. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 1910, p. 51.

² Sehr auffallend fand ich, daß beim Mischen der Natriummethylatlösung mit dem Ester kein weißer Niederschlag der Natriumverbindung sich bildete, sondern nur eine schwache Trübung entstand und diese erst nach Verlauf von einiger Zeit. Beim Versetzen des Gemisches mit Äther bildete sich ein ziemlich reicher Niederschlag der Natriumverbindung.

keine nadelförmige Struktur besaß, vielmehr bestand er aus warzenförmig ausgebildeten, glänzenden Kryställchen und ich war sehr erstaunt, als ich den Schmelzpunkt dieser Krystalle zu 105 bis 110° konstatierte, denn dies war ein Beweis, daß ich einen anderen Körper vor mir hatte und nicht den Acetylen-tetracarbonsäureäthylester, welcher, wie bekannt, bei 77° schmilzt und nadelförmig, ja sogar in zentimeterlangen Nadeln krystallisiert.

Um diesen Körper möglichst rein zu erhalten, krystallisierte ich ihn aus Eisessig, wobei sich große, glänzende, prismatische Krystalle bildeten, welche ich noch zweimal aus Alkohol umkrystallisierte, und erhielt so schneeweiße, glänzende Kryställchen, welche konstant bei 135° schmolzen. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisationen erhielt ich nach Verjagen des Lösungsmittels zirka 25 g eines dicklichen Öles, welches beim Aufbewahren teilweise erstarrt.

Anfangs glaubte ich diese Unregelmäßigkeit auf etwaige Verunreinigungen des Malonsäureesters zurückführen zu müssen, da ich inzwischen eine neue Provision desselben machte. Um dies zu entscheiden, probierte ich denselben auf seinen Siedepunkt und fand, daß er bei 198° fast ganz destillierte, folglich war der Ester rein.

Dann meinte ich, daß man vielleicht auf die Art der Mischung des Natriummethylats und des Malonsäureesters die Bildung dieses Körpers zurückführen konnte und zu diesem Zwecke stellte ich zwei Versuche nebeneinander. In dem einen setzte ich das Natriummethylat zu dem Malonsäureester, in dem anderen umgekehrt den Ester zu dem Natriummethylat, jedoch in beiden Fällen bei der Bearbeitung, wie oben beschrieben, erhielt ich wieder denselben anfangs bei 105 bis 110° und später beim Reinigen durch Umkrystallisieren bei 135° schmelzenden Körper, sowie das ölförmige Produkt und keine Spur von Nadeln konnte ich wahrnehmen.

Nach diesem Versuche blieb mir noch ein Zweifel, ob der gebrauchte Malonsäureester, obschon er wie oben erwähnt geprüft wurde und den richtigen Siedepunkt besaß, vielleicht der Methylester und nicht der Äthylester ist. Um dies zu entscheiden, stellte ich einen neuen Versuch ganz nach der oben

erwähnten Angabe Bischoff's an, nur statt Natriummethylat brauchte ich dieses Mal Natriumäthylat. Im übrigen befolgte ich dieselbe Arbeitsweise und erhielt dieses Mal den wirklichen Tetracarbonsäureäthylester in schönen, langen Nadeln, welche bei 77° schmolzen.

Mithin wurde mir der Beweis geliefert, daß der einzige Grund der bemerkten Unregelmäßigkeit nichts anderes ist als der benützte Methylalkohol und das aus ihm dargestellte Natriummethylat und deshalb beschloß ich, den bei 135° schmelzenden Körper näher zu untersuchen sowie das bei seiner Bildung immer entstehende ölförmige Produkt.

Untersuchung des bei 135° schmelzenden Körpers.

Dieser Körper, aus Eisessig und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bildet weiße, kleine, glänzende, warzenförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Form des Magnesiumammoniumphosphats (sargdeckelförmig) zeigen. In Wasser ist er soviel wie unlöslich, sowie in Benzol, Chloroform und Benzin; in Äther ist er etwas mehr löslich, in warmem Alkohol und in warmem Eisessig dagegen ist er leicht löslich und kann aus diesen zwei Lösungsmitteln umkrystallisiert werden. Seine alkoholische Lösung zeigt eine ganz neutrale Reaktion, folglich ist er keine Säure. Mit Bromeisessig bildet er kein Additionsprodukt, folglich besteht in ihm keine Doppelbindung. Er schmilzt, wenn er öfters aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, konstant bei 135° , während die zuerst dargestellten Krystalle, da sie wohl auch von dem ölförmigen Produkt enthalten und noch unrein sind, bei 105 bis 110° schmelzen.

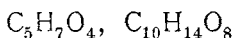
Von den ganz reinen Krystallen wurde zunächst die Elementaranalyse ausgeführt.

- a) $0\cdot3441$ g gaben $0\cdot5785$ g Kohlensäure und $0\cdot1663$ g Wasser.
 b) $0\cdot3085$ g gaben $0\cdot5207$ g Kohlensäure und $0\cdot148$ g Wasser.

Aus diesen Zahlen rechnet sich die prozentische Zusammensetzung des Körpers wie folgt:

	<i>a</i>	<i>b</i>
C	45·85	46·04
H	5·36	5·33
O	48·79	48·63
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Der analysierte Körper hat die Formel



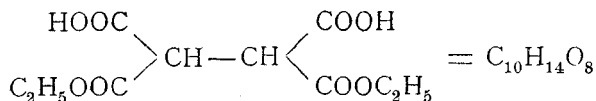
oder ein Vielfaches.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt. Ich benützte dafür den Landsberger'schen Apparat und als Lösungsmittel absoluten Alkohol.

- a) 0·1935 g Substanz, in 10·5 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0·09°.
 b) 0·2074 g Substanz, in 10·10 g Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0·095°.

Aus diesen Zahlen läßt sich das Molekulargewicht zu a) 239·8, b) 252·9 rechnen. Folglich hat der untersuchte Körper die Formel $C_{10}H_{14}O_8$, welche das Molekulargewicht 262 besitzt.

Anfangs glaubte ich, daß der untersuchte Körper die Konstitutionsformel



besitze und daß der Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester zu dem entsprechenden Diäthylester verseift wurde. Obwohl die Art der Entstehung meines Körpers eine solche, wenn auch partielle Verseifung gänzlich ausschließt, hat mich doch dieser Gedanke beeinflusst, und zwar weil der Diäthylester von Guthzeit¹ dargestellt, bei 132 bis 135° schmilzt.

Aber beim Studieren der Eigenschaften des Guthzeit'schen Körpers fand ich, daß er in keinem Falle identisch mit dem meinigen sein kann und daß die Schmelzpunktsübereinstimmung ein reiner Zufall ist. Diese meine Ansicht gründe ich auf folgende Tatsachen:

¹ Annalen der Chemie, 214, 72. Den Körper stellte Bischoff beim Versetzen von Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester mit alkoholischem KOH, dann Ansäuern durch HCl und Ausschütteln mit Äther dar. Das sind Bedingungen, welche in meinem Falle gar nicht angewendet wurden.

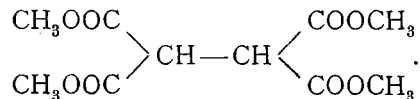
a) Mein Körper besitzt keine saure Reaktion; seine Lösung in verdünntem Alkohol zeigt mit allen Indikatoren eine neutrale Reaktion und mit Kohlensäurealkalien entwickelt er keine Kohlensäure.

b) Der Guthzeit'sche Körper zerfließt an der Luft und beim Erhitzen über seinem Schmelzpunkt gibt er CO_2 ab, während der meinige luftbeständig ist und, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, fast unverändert sublimiert.

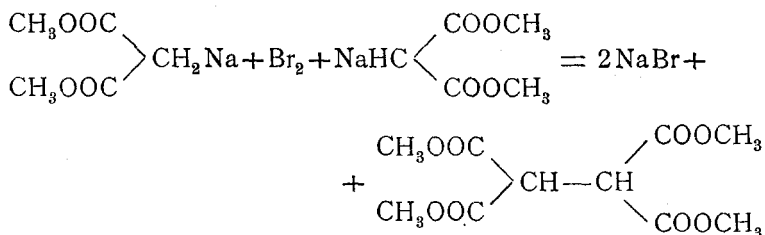
c) Der Guthzeit'sche Körper krystallisiert mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, während der meinige wasserfrei ist, denn 2 g desselben, 110 bis 115° drei Stunden erhitzt, wurden nicht um ein Zehntelmilligramm leichter.

Aus allen diesen Gründen geht hervor, daß der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ kein Acetylentetracarbonsäurediäthylester ist.

Dieselbe Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ aber entspricht ganz dem isomeren Acetylentetracarbonsäuremethylester



Dieser Körper ist auch bekannt und wurde von Walker¹ bei der Einwirkung von Brom auf das Reaktionsprodukt von Natriummethylat auf Malonsäuremethylester dargestellt:

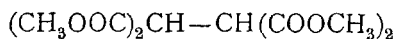


Dieser Körper schmilzt wie der meinige bei 135°² ist unlöslich in Ligroin und ist jedenfalls mit ihm identisch, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

¹ Soc., 62, 770.

² Nach Bischoff (Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 2830) schmilzt er bei 136°.

Um die Zahl der Carboxylgruppen zu bestimmen, nahm ich die Bestimmung der Verseifungszahl vor. Zu diesem Zwecke löste ich 1·935 g des bei 135° schmelzenden Körpers in Alkohol, setzte zu der Lösung 50 cm³ normale alkoholische Kalilauge und erwärmte das Ganze in einer mit Rückflußkühler versehenen Flasche auf dem Wasserbad eine Stunde lang. Dann setzte ich einige Tropfen Phenolphthaleinlösung und endlich normale Salzsäure bis zur Entfärbung. Es wurden dazu 20·85 cm³ Salzsäure nötig, mithin zur Verseifung des Esters [50·0—20·85] 29·15 cm³ normale Kalilauge verbraucht, d. h. [29·16×0·056] 1·639 g KOH, folglich ist die Verseifungszahl des untersuchten Esters $\left(\frac{1·6329}{1·935} \times 1000\right) = 843·8$. Der Acetylentetracarbonsäuretetramethylester

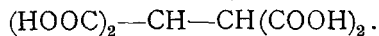


hat das Molekulargewicht 262 und verlangt theoretisch als Verseifungszahl $\left(\frac{224}{262} \times 1000\right)$ 854·9, welche mit der von mir gefundenen für den Körper C₁₀H₁₄O₈ gut stimmt.

Um die Vierbasität der Säure meines Esters zu bestätigen und die Säure selbst zu isolieren, verseifte ich eine größere Portion der Verbindung C₁₀H₁₄O₈ mit alkoholischer Kalilauge und das so erhaltene, in Alkohol ziemlich unlösliche Kaliumsalz wurde filtriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und für die weiteren Untersuchungen beiseite gestellt.

Isolierung der Säure. Ein Teil des Kaliumsalzes löste ich in Wasser, setzte Salzsäure zu und dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Der salzige Rückstand, welcher aus Chlorkalium und der freien organischen Säure bestand, wurde wiederholt mit warmem Äther extrahiert. Die Ätherauszüge hinterließen beim freiwilligen Verdunsten des Äthers eine klebrige Krystallmasse, welche in Wasser löslich war, saure Reaktion besaß und bei 168° schmolz. Sofort nach dem Schmelzen begann eine reichliche Kohlensäureentwicklung.

Alle diese Eigenschaften aber hat die von Buchner und Dessauer¹ dargestellte Acetylentetracarbonsäure



Mithin ist der von mir dargestellte Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ein Ester der Acetylentetracarbonsäure.

Analyse des Silbersalzes. Einen anderen Teil des wie oben dargestellten Kaliumsalzes löste ich in Wasser und setzte Silbernitratlösung hinzu, wobei sich ein reichlicher Niederschlag bildete, welcher filtriert, gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Davon wurde wiederholt eine Menge gewogen (0·1 bis 0·3 g) und die Silberbestimmung nach der üblichen Weise versucht; ich konnte jedoch das Silber nicht ohne Verlust bestimmen, denn auch bei sehr vorsichtigem Erwärmen war eine Verpuffung des Salzes sicher. Ich löste also einen anderen Teil des Silbersalzes in Salpetersäure und fällte daraus das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber.

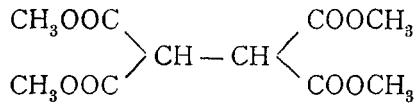
Ich erhielt so aus 0·8985 g des organischen Silbersalzes 0·8100 g AgCl, welches 0·6096 g Ag entspricht, und das Silbersalz enthält also 67·84% Ag. Das Silbersalz $(\text{AgOOC})_2\text{—CH—CH}(\text{COOAg})_2$ enthält 68·1% Ag, was auch beweist, daß die Säure, welche in dem Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ enthalten ist, die Konstitution $(\text{HOOC})_2\text{CH—CH}(\text{COOH})_2$ besitzt.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß der von mir dargestellte Körper

1. die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ besitzt;
2. er ist keine Säure, sondern ein Ester;
3. er enthält die Säure $(\text{HOOC})_2\text{CH—CH}(\text{COOH})_2$ in Form von Tetramethylester;
4. seine Entstehung verdankt er der Anwendung von NaOCH_3 statt NaOC_2H_5 bei der Darstellung des Acetylentetracarbonsäuretetraäthylesters.

Es steht also außer jedem Zweifel, daß dieser Körper die Konstitutionsformel

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges. 25, 1154 und 1157. — Schmelzpunkt 167° bis 169° unter Zersetzung.



hat und mit dem von Walker dargestellten identisch ist.

Daran knüpfen sich folgende Fragen:

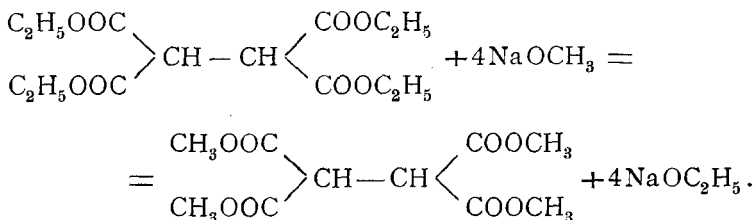
Welches ist der Mechanismus der Reaktion?

Kann man auf analoge Weise die in den Carboxylgruppen der Ester befindlichen Alkyle durch andere in den Alkoholaten enthaltenen ersetzen?

Um auf diese Fragen eine Antwort geben zu können, führte ich noch folgende Versuche aus.

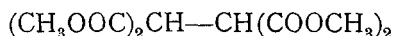
Acetylentetracarbonsäuretetraäthylester und Natriummethylat.

Einige Gramme des bei 77° schmelzenden Tetracarbonsäuretetraäthylesters löste ich in Methylalkohol auf, setzte Natriummethylat hinzu und erwärmte die fast klare Flüssigkeit zirka 10 Minuten auf dem Wasserbade. Nach der Erwärmung bildete sich reichlich ein weißer Niederschlag, welcher in Wasser aufgelöst wurde. Dann setzte ich noch so viel Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit eben sauer reagierte, verdünnte noch mit Wasser und ließ das Ganze 20 Stunden ruhen. Es bildeten sich am Boden des Gefäßes weiße Kryställchen, welche filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 135° schmolzen, d. h. der Tetracarbonsäuretetraäthylester hat sich bei dieser Manipulation in Tetramethylester verwandelt. Mithin wurde bewiesen, daß beim Umtausch der Alkyle zwischen Alkoholat und Carbonsäureester das Jod keine Rolle spielt und die Reaktion bei dieser Umwandlung so vor sich geht:

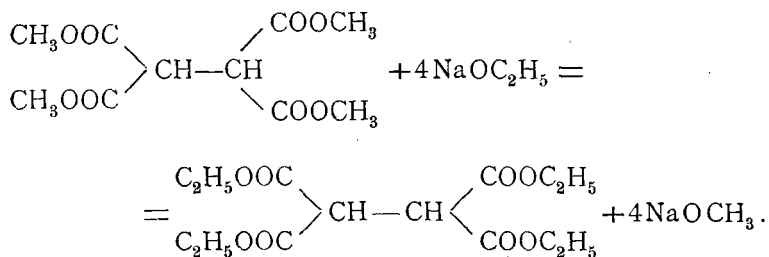


Acetylentetracarbonsäuretetramethylester und Natrium- äthylat.

Zirka 2 g des von mir dargestellten und bei 135° schmelzenden Tetramethylesters



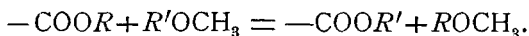
wurden in absolutem Alkohol gelöst und zu der Lösung Natriumäthylat zugesetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich kein Niederschlag, nach 3 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade setzte sich ein reichlicher weißer Niederschlag, welcher, ohne die Flüssigkeit zu filtrieren, in wenig Wasser aufgelöst wurde. Nun säuerte ich durch verdünnte Salzsäure die Lösung an, setzte noch zirka 50 *cm*³ Wasser zu und bemerkte nach Verlauf von wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend. Es wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag genau bei 77°. Mithin wurde bewiesen, daß die Reaktion auch umgekehrt verlaufen kann und das Methyl des Carbonsäureesters wurde dieses Mal durch Äthyl ersetzt nach der Gleichung:



In ähnlicher Weise kann Malonsäureäthylester durch Methylalkohol und Natrium in Malonsäuremethylester übergeführt werden.

Nach Vorstehendem kann man mit Bestimmtheit sagen, daß in dem Malonsäureester und in dem Acetylentetracarbonsäureester die in den Carboxylgruppen befindlichen Alkyle durch andere Alkoholradikale ersetzbar sind, und zwar durch

die Einwirkung desjenigen Natriumalkoholats, dessen Radikal eingeführt werden soll, z. B.



Dabei ist bemerkenswert, daß das Äthyl leichter das Methyl verdrängt als umgekehrt.

Mechanismus der Reaktion.

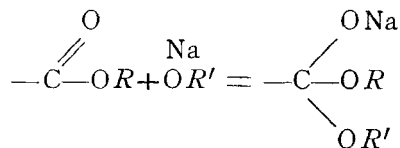
Die Tatsachen sind bis jetzt noch nicht genügend, um den Mechanismus vollständig klar zu legen. Nur das kann man mit Bestimmtheit sagen, daß bei der Bildung von $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$ der Ersatz der C_2H_5 -Gruppen des Äthylmalonats durch CH_3 -Gruppen vor dem Jodzusatz erfolgt ist. Auch vor dem Jodzusatz hatte das Na ein Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe des Äthylmalonats ersetzt. Folglich bewirkt das Alkoholat allein den Alkylumtausch, aber in welcher Weise?

1. Man könnte vielleicht annehmen, daß ein einfacher Umtausch stattfindet, wie in den anorganischen Salzen nach dem Massenwirkungsgesetz

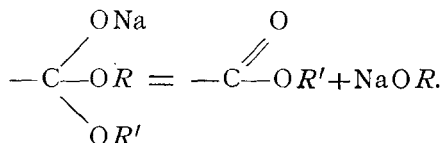


und daß das Na von RONa dann das H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzt.

2. Man könnte sich auch vorstellen, daß sich zuerst das Alkoholat zu dem Carboxylalkyl addiert:

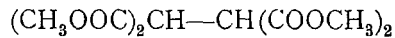


und daß aus diesem Additionsprodukt sich nachher ein Molekül Alkoholat abspaltet:



Schlußbemerkungen.

Den bei der Darstellung von



gebildeten ölförmigen und nach Verlauf von einigen Tagen teilweise erstarrenden Körper werde ich zunächst studieren und darüber berichten.

Ob dieselbe Reaktion auch bei Acetessigester sowie bei Bernsteinsäureester anwendbar ist, ob diese auf alle Ester anwendbar ist oder nur bei denjenigen, welche durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, ob auch die Phenolate in gleicher Weise reagieren, beabsichtige ich weiter zu verfolgen und wünsche diese Arbeiten mir vorzubehalten.
