

Über einen neuen synthetischen Übergang von der Fettreihe in die aromatische

(Vorläufige Mitteilung)

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.)

Der synthetische Übergang durch Kondensationsversuche von der Fettreihe in die aromatische war seit langer Zeit der Gegenstand meiner Untersuchung. Versuche mit Natriummalonsäureester und Dichloräthylen sowie mit Dinatriumacetylen-tetracarbonsäureester und Jodmethylen, sowie mit sym. Dinatriumtetraacetyläthan und Jodmethylen führten zu keinen positiven Resultaten, vielmehr konnte ich die Rückbildung der Säureester, respektive des Tetraacetyläthans konstatieren. Gute Resultate erhielt ich bei der Kondensation des Tetraacetyläthans mit Bernsteinsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Einwirkung von Bernsteinsäure auf sym. Tetraacetyläthan. In einem langhalsigen und mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 8 g (1 Molekül) Tetraacetyläthan¹ und 9.44 g (2 Moleküle) Bernsteinsäure hineingetan,² dann

¹ Dieses stellte ich nach Mulliken und Laneti (Beilst., 1901, 544) aus Acetylaceton und Natrium. Das so gebildete Natriumacetylaceton wurde mit der berechneten Menge Jod gemischt und mit Wasser geschüttelt, worin das Tetraacetyläthan unlöslich ist.

² Das Tetraketon wurde vorher mit der Bernsteinsäure in dem Mörser innig gerieben.

wurden zirka 40 g Essigsäureanhydrid hinzugesetzt und das ganze zirka 6 Stunden erwärmt, so daß das Anhydrid vom Rückflußkühler eben tropfte. Beide feste Körper waren gleich nach dem Erwärmen aufgelöst und die Flüssigkeit färbte sich bräunlich. Der Inhalt des Kolbens wurde nun mit 300 cm^3 Wasser verdünnt und filtriert, das braune Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des größten Teils der Essigsäure fast bis zur Trockene abgedampft und der Rückstand, welcher noch den Geruch der Essigsäure hatte, aber durch Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrte, mit 200 cm^3 Wasser aufgenommen, wobei sich eine große Menge von nadelförmigen Krystallen bildete. Nun wurde die Schale auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Krystalle auflösten und nur eine braune, harzige, geschmolzene Masse ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wurde noch warm filtriert und das braune Harz mit warmem Wasser gewaschen und beiseite gestellt.

Das von dem Harze getrennte Filtrat wurde 12 Stunden der Ruhe überlassen, wobei sich schöne, lange, nadelförmige Krystalle ausschieden, welche abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet 2·2 g wogen. Die Mutterlauge wurde beiseite gestellt.

Die so erhaltenen nadelförmigen Krystalle wurden in Chloroform gelöst, welche Lösung beim Verdampfen sternartig gruppierte Nadeln hinterließ, die bei 60 bis 62° schmolzen. Da die Ausgangsmaterialien bei weit höheren Temperaturen schmelzen, war sehr wahrscheinlich, daß der bei 60 bis 62° schmelzende Körper ein neuer ist und daß die Kondensation stattgefunden hat. Nun wurde der Körper öfters durch Chloroform wie oben gereinigt und resultierten so Krystalle, welche bei 60° scharf schmolzen und welche analysiert folgende Zahlen lieferten:

- I. 0·202 g Substanz gaben 0·4500 g CO_2 und 0·104 g H_2O .
- II. 0·240 g Substanz gaben 0·528 g CO_2 und 0·1248 g H_2O .
- III. 0·293 g Substanz gaben 0·646 g CO_2 und 0·1520 g H_2O .

Aus diesen Zahlen berechnet sich die elementare Zusammensetzung:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{14}H_{16}O_6$
C	60·70	60·00	60·10	60·00
H	5·71	5·77	5·76	5·71
O	33·59	34·23	34·14	34·29
	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>

Diese prozentische Zusammensetzung des bei 60° schmelzenden Körpers stimmt sehr gut mit der Formel $C_{14}H_{16}O_6$. Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

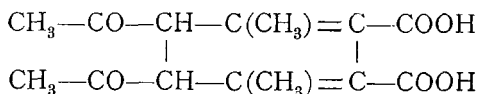
- I. 0·197 g der Substanz im 12·485 g Eisessig gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt desselben um 0·950°.
- II. 0·2031 g der Substanz in 18·53 g Eisessig gelöst, erniedrigten den Erstarrungspunkt desselben um 0·150°.

Aus diesen Zahlen rechnet sich das Molekulargewicht:

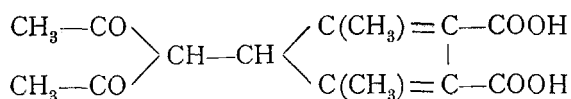
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{16}O_6$
Molekulargewicht	246	283	280

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, daß die Formel des bei 60° schmelzenden Körpers $C_{14}H_{16}O_6$ ist.

Nun fragt sich jetzt, wie ist die Kondensation vor sich gegangen? Wenn auf 1 Molekül des Tetraketons 2 Moleküle Bernsteinsäure einwirken würden, wie es bezweckt war, so sollte nach der Gleichung $C_{10}H_{14}O_4 + 2C_4H_6O_4 = 4H_2O + C_{18}H_{18}O_8$ ein Körper resultieren, welcher die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ besitzt, das Molekulargewicht 342 hat und die prozentische Zusammensetzung $C = 59·61\%$, $H = 4·9\%$, mithin kann dieser Fall mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Vielmehr kann mit Bestimmtheit behauptet werden, daß die Kondensation zwischen 1 Molekül Tetraketon und 1 Molekül Bernsteinsäure stattgefunden hat; nämlich $C_{10}H_{14}O_4 + C_4H_6O_4 = 2H_2O + C_{14}H_{16}O_6$, d. h. die Reaktion verläuft vielleicht so, daß sich Dimethyl-Diacetyl- $\Delta_{2,6}$ -Dihydrophthalsäure oder Acetylacetyl-Dimethyl-Cyclopentien-Dicarbonensäure bildet.



oder



Nach dieser Annahme soll der gebildete Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ eine ungesättigte Dicarbonsäure sein. In der Tat bildet die Lösung der Verbindung in Eisessig mit Bromeisessig sofort einen gelben Niederschlag, d. h. er bildet ein Bromadditionsprodukt und ist infolgedessen eine ungesättigte Verbindung.

Um zu entscheiden ob die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ eine Säure ist, löste ich 0·2895 g derselben in verdünntem Alkohol, setzte zu der Lösung als Indicator einige Tropfen Lakmuslösung, nach Kubel-Tiemann dargestellt, wobei sich die Flüssigkeit etwas rötlich färbte,¹ jedoch das erste Tröpfchen der zugesetzten $\frac{1}{10}$ normalen alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd färbte die Flüssigkeit dauernd blau. Wenn der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ eine zweibasische Säure wäre, sollten über 20 cm^3 der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge verbraucht werden. Nun wurde Wasser zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, um etwa vorliegende Anhydridbildung aufzulösen, jedoch blieb der Inhalt der Schale auch nach völligem Verdampfen des Lösungsmittels blau und der Rückstand schmolz bei 60°, d. h. der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ wurde gar nicht verändert, mithin ist er keine Säure.

Dann wurde der Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (0·5126 g) in absolut säurefreiem Alkohol gelöst und mit 25 cm^3 normalalkoholischer Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, dann mit Lakmustinktur als Indikator durch $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure zurücktitriert. Es wurden dazu 46·6 cm^3 verbraucht, mithin 1·7 cm^3 normaler Kalilauge zur Verseifung der Acetylgruppen verbraucht. Folglich enthält die Substanz Acetylgruppen, und zwar 14·6%. Die so durch Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit wurde filtriert, das Ungelöste gesammelt und in Äther gelöst, hinterließ nach der Verdampfung des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand, der bei 192° schmolz.

Ein anderer Teil des Körpers $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ wurde durch verdünnte Salpetersäure folgenderweise oxydiert: Die Substanz

¹ Diese rötliche Färbung ist den Essigsäurespuren des Alkohols zuzuschreiben.

wurde mit warmem Wasser geschüttelt, dann die Säure zugesetzt und einmal aufgeköcht. Die gelbliche Lösung auf dem Wasserbade verdampft, entwickelte reichlich Kohlensäure und hinterließ einen Rückstand, der in Alkohol gelöst und auskrystallisiert fast ganz weiße Nadelchen bildet, welche bei 95° schmelzen. Diese Kryställchen besitzen eine stark saure Reaktion und die wässrige Lösung derselben gibt durch einen Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist. Von diesem Silbersalz wurde eine kleine Menge dargestellt; diese 0.0978 g hinterließen beim Glühen 0.0675 g Silber, d. h. die durch Oxydation wie oben aus dem Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ entstandene Säure bildet ein Silbersalz, welches 69.01% Silber enthält.¹

Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Sie besitzt einen eigentümlich aromatischen Geruch, krystallisiert in großen Nadeln, welche bei 60° schmelzen. In kaltem Wasser sind diese Krystalle soviel wie unlöslich, in warmem schmilzt das meiste Unlösliche und der gelöste Teil krystallisiert beim Erkalten in sehr feinen Nadeln, dagegen lösten sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Sie ist keine Säure, ist aber eine ungesättigte Verbindung und ihr Additionsprodukt mit Brom schmilzt bei 72° . Dieses Bromadditionsprodukt wurde auf folgende Weise dargestellt: 0.2 g der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ wurden in Eisessig gelöst und der Lösung einige Tropfen Bromeisessig zugesetzt. Es bildete sich sofort eine gelbliche krystallinische Verbindung, welche beim Hinzusetzen von Wasser sich löste, diese Lösung auf dem Wasserbade verdampft, hinterließ einen öligen Rückstand, der beim Erkalten nicht erstarrt. Die Krystalle des Additionsproduktes sind in Alkohol sehr leicht löslich. Um sie rein und trocken zu erhalten, wurden sie nach dem Filtrieren auf eine Papierplatte gestellt, ein anderer Teil auf Tonteller und beides beiseite gestellt. Nach zirka 2 Stunden war auf beiden keine feste Substanz sichtbar. Ein zweiter Versuch zur Darstellung dieses Additionsproduktes wurde so ausgeführt, daß das erhaltene gelbe Produkt vormittags auf dem Filter zum Abtropfen gelassen; am Nachmittag

¹ Die Oxalsäure, deren Silbersalz 71% Silber enthält, schmilzt bei 101° .

war nichts Festes auf dem Filter zu sehen. Um den Schmelzpunkt also zu bestimmen, wurde eine neue Portion des gelben Additionsproduktes, kaum dargestellt und filtriert, sofort auf einem Tontellerstück scharf getrocknet, dann mit dem Platinspatel gleich gesammelt und auf eine trockene Seite des Tellers gedrückt und dann rasch in das Schmelzröhrchen gebracht. Er schmolz bei 72° , gleichzeitig aber fand eine lebhaft Gasentwicklung von HBr statt und hinterblieb im Röhrchen ein sehr dunkel gefärbtes Öl.

Das harzige Produkt, welches beim ursprünglichen Filtrieren der Reaktionsprodukte erhalten und beim Erkalten nach 12 Stunden krystallinisch wurde, extrahierte ich mit Chloroform; das Extrakt hinterließ beim Verdampfen eine rötlichweiße, krystallinische Substanz, welche in der Warmbadtemperatur schmolz. Diese Substanz wurde nur durch Chloroform und Äther wie oben gereinigt und resultierten so schwach gelbliche Nadeln, welche bei 55 bis 57° schmolzen. Ihr Gewicht war zirka 0.5 g. Diese Krystalle sehen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ sehr ähnlich und in der Tat gibt die Lösung derselben in Eisessig auf Zusatz von Bromeisessig einen gelben Niederschlag, der bei 72° schmilzt. Mithin enthält auch das harzige Produkt etwas von der Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$.

Fassen wir nun alle die Erfahrungen zusammen, welche über den durch Kondensation von sym. Tetraacetyläthan mit Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper $C_{14}H_{16}O_6$ vorliegen:

I. Er hat die elementare Zusammensetzung und das Molekulargewicht, welche mit der Formel $C_{14}H_{16}O_6$ stimmen und schmilzt bei 60° .

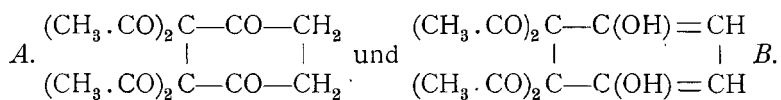
II. Er ist eine ungesättigte Verbindung, ist aber keine Säure.

III. Er enthält Acetylgruppen und bei deren Abspaltung bildet sich eine Verbindung, welche bei 178° schmilzt.

IV. Er wird durch verdünnte Salpetersäure oxydiert und bildet sich dabei Oxalsäure.

V. Er bildet ein Bromadditionsprodukt, welches bei 72° schmilzt und sehr leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Als Konstitutionsformeln für den Körper $C_{14}H_{16}O_6$ könnte man vielleicht an die zwei folgenden denken, welche beide unbekannte Körper darstellen.



Die nähere Untersuchung des Körpers $C_{14}H_{16}O_6$, seine Umwandlungsprodukte sowie den Mechanismus der Reaktion, welche seiner Entstehung zugrunde liegt, erlaube ich mir vorzubehalten.