

Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigester

von

Dr. Telemachos Komnenos,

Privatdozent der Chemie.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

In einer früheren Abhandlung¹ bewies ich, daß bei der Einwirkung von in Methylalkohol gelöstem Natriummethylat auf Äthylmalonat die Äthylgruppe des Esters durch die Methylgruppe ersetzt wird und behielt mir vor, diese Methode der Alkylvertretbarkeit auch bei anderen Estern anzuwenden. Nun fing ich zunächst mit dem Acetylessigsäureester an.

I. Versuch mit Acetylessigsäureäthylester und Natriummethylat.

23 g Natrium wurden in zirka 300 cm^3 Methylalkohol gelöst und die noch warme Flüssigkeit mit 130 g Acetylessigsäureäthylester gemischt, wobei sich kein Niederschlag bildete. Nach 24 Stunden wurde die Mischung mit viel Wasser verdünnt, dann mit Salzsäure eingesäuert und zweimal mit je 200 cm^3 Äther geschüttelt. Die Ätherschichten wurden vereinigt und nach Destillieren des Äthers der Rückstand fraktioniert. Es wurden so folgende Fraktionen erhalten:

bis 120°	12 cm^3 ,
120 bis 155°	7·5 cm^3 ,
155 bis 165°	36 cm^3 ,
165 bis 172°	6 cm^3 .

¹ Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle. Monatshefte für Chemie 1910, 111.

Der Acetylessigsäureäthylester siedet bekanntlich bei 181°, folglich enthält das Reaktionsprodukt keine Spur davon. Die Fraktionen 155 bis 165° und 165 bis 172° wurden wieder destilliert und das zwischen 167 bis 169° Übergehende separat für die Untersuchung gesammelt.

- a) 0·3984 g der Substanz gaben 0·7564 g CO₂ und 0·2500 g H₂O.
 b) 0·2643 g der Substanz gaben 0·6743 g CO₂ und 0·1660 g H₂O.

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für
	a	b	C ₅ H ₈ O ₂
C	51·77	51·51%	51·72%
H	6·98	6·97	6·89
O	41·25	41·52	41·39
	100·00	100·00	100·00

0·285 g der Substanz, in 10·630 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·25°.

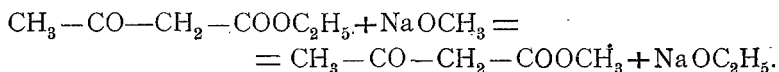
Molekulargewicht...	Gefunden	Berechnet für
	125	C ₅ H ₈ O ₂
		116

Dann wurde das spezifische Gewicht des Körpers C₅H₈O₂ bestimmt und bei 10° C. 1·0368 gefunden. Mit Eisenchlorid erzeugt der Ester eine dunkle, kirschrote Färbung; während der Äthylester eine violette bildet.

Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß der Körper C₅H₈O₂ der Acetylessigsäuremethylester ist und daß die Umwandlung des Äthylesters in den Methylester eine fast quantitative ist, da bei 172° der Destillationskolben nichts mehr enthielt.

Der Methylacetessigester, dargestellt von Brandes¹ aus Methylacetat und Natrium, siedet bei 169° und hat das spezifische Gewicht 1·037 bei 9°.

Es hinterliegt mithin kein Zweifel, daß auch bei diesem Falle die Äthylgruppe des Acetylessigesters durch die Methylgruppe völlig ersetzt wurde nach der Gleichung



² Zeitschr. für Chemie, 1866, 454.

Sehr bemerkenswert ist, daß bei der Destillation des Methylacetessigesters keine Dehydracetsäurebildung wahrnehmbar ist.

Um festzustellen, ob die Reaktion auch rückwärts gehen kann, unternahm ich folgenden Versuch.

II. Versuch mit Acetylessigsäuremethylester und Natriumäthylat.

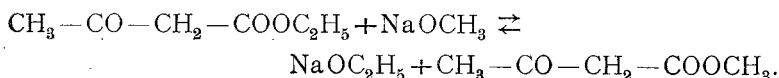
Zu dem wie oben dargestellten Methylacetessigesters (100 g) wurde die entsprechende Menge Natriumäthylat (auf 1 Mol Ester 1 Atom Natrium) zugesetzt und im übrigen dasselbe Verfahren angewendet, wie oben beschrieben. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

bis 120°	13 cm^3 ,
120 bis 155°	6 cm^3 ,
155 bis 175°	10 cm^3 ,
175 bis 185°	40 cm^3 .

Über 185° ging eine kleine Menge Dehydracetsäure über, welche teilweise in dem Kühler erstarrte und bei 109° schmolz.

Die Fraktion 175 bis 185° wurde noch zweimal destilliert und das bei 180 bis 182° Übergehende separat gesammelt. Dasselbe zeigt das spezifische Gewicht 1·025 bei 20° C. (der Acetessigsäureäthylester hat nach Brühl das spezifische Gewicht 1·0256 bei 20·4°), gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und besteht jedenfalls aus Acetessigsäureäthylester $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5$. Seine weitere Untersuchung zur Feststellung der Identität wurde für überflüssig gehalten.

* Mithin ist bewiesen wie auch bei früheren Fällen,¹ daß die Reaktion umkehrbar ist, d. h. der Äthylester wird durch Natriumäthylat in den Methylester verwandelt und der letztere durch Natriumäthylat bildet wieder den Äthylester nach der Gleichung:



¹ Monatshefte für Chemie, 1910, 119. Aus Acetylentetracarbonsäuremethylester wurde der Äthylester dargestellt und umgekehrt.

III. Versuch mit Acetylessigsäureäthylester und Natriumamylat.

11.5 g Natrium wurden in kleine Stücke geschnitten und in zirka 150 cm^3 Amylalkohol gelöst.¹ In die noch warme Natriumamylatlösung wurden in kleinen Portionen 65 g Acetylessigsäureäthylester zugesetzt. Es fand eine heftige Reaktion statt, die Flüssigkeit färbte sich beim ersten Esterzusatz rötlich und fing zu kochen an, so daß beim Zusatz der späteren Portionen die Flasche durch kaltes Wasser gekühlt und mit dem Rückflußkühler verbunden wurde. Gleichzeitig machte sich ein eigentümlicher birnenartiger Geruch bemerkbar. Nach zwei Stunden war der Inhalt der Flasche fest. Am folgenden Tage wurde die Masse in 200 cm^3 Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine reichliche Ölschicht schied, welche aber nicht ganz durchsichtig war. Es wurde deshalb die ganze Flüssigkeit mit zirka 150 cm^3 Äther geschüttelt, die Ätherschicht über Chlorcalcium getrocknet und am folgenden Tage einer fraktionierten Destillation unterworfen. Nach dem Überdestillieren des Äthers wurden folgende Fraktionen erhalten:

120 bis 140°	60 cm^3 ,	Geruch nach Amylalkohol,
140 bis 160°	20 cm^3 ,	» » » , etwas esterartig,
160 bis 210°	10 cm^3 ,	Geruch esterartig,
210 bis 230°	60 cm^3 ,	» » ,
230 bis 240°	15 cm^3 ,	» empyreumatisch.

Am nächsten Tage war die Fraktion 230 bis 240° halbfest. Es schieden sich reichlich weiße Kryställchen, welche bei 109° schmolzen. Diese wurden filtriert und zur weiteren Untersuchung beiseite gestellt. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

¹ Die Reaktion war am Anfange sehr schwach. Die Flüssigkeit wurde gelb, dann erwärmte sie sich von selbst, die gelbe Farbe verschwand fast ganz und das Natrium bildete eine große geschmolzene Kugel, welche heftig Wasserstoff entwickelte. Dann ließ die Reaktion nach und ein neuer Amylalkoholzusatz sowie Erwärmung auf dem Wasserbade half wenig. Nun wurde die Flasche vorsichtig auf dem Drahtnetze eine Stunde lang bis zum Siedepunkt des Amylalkohols erwärmt und war so alles Natrium aufgelöst.

120 bis 140°	80 cm^3 ,
140 bis 160°	5 cm^3 ,
160 bis 210°	10 cm^3 ,
210 bis 220°	20 cm^3 ,
220 bis 230°	15 cm^3 ,
230 bis 240°	5 cm^3 .

Die Fraktion 230 bis 240° wurde sogleich fest und die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 109°. Da ich aus Erfahrung das Aussehen dieser bei der Destillation des Acetyl-essigsäureäthylesters sich immer bildenden Krystalle von Dehydracetsäure gut kenne, war ich sofort der Meinung, zumal der Schmelzpunkt stimmt, daß es sich um diese Säure handelt, bewahrte jedoch die feste Masse zur weiteren Untersuchung, wie weiter unten angegeben wird.

Untersuchung der bei 220 bis 230° (konstant bei 225°) siedenden Fraktion.

Dieselbe ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, siedet fast konstant bei 225°, hat einen eigentümlich aromatischen, an Amylacetat erinnernden Geruch, bei 10° C. hat sie das spezifische Gewicht 0·954 und bei jeder Destillation verwandelt sie sich zum großen Teil in eine feste, krystallinische Substanz, welche die Fraktion 230 bis 240° zum größten Teil bildet.

Um diese Flüssigkeit möglichst rein für die Analyse zu haben, setzte ich die Fraktion 220 bis 230° in ein kleines Fraktionskölbchen, destillierte es rasch durch direkte Erhitzung mit der Flamme, also ohne Drahtnetz und sammelte separat den bei 225° konstant siedenden Anteil.

0·234 g der Substanz lieferten 0·5367 g CO₂ und 0·200 g H₂O.

Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃
C	62·55 ₀ / ₀	62·79 ₀ / ₀
H	9·49	9·30
O	27·96	27·91
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

0·2356 g der Substanz, in 13·250 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·12°.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃
Molekulargewicht...	173·3	172

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß der bei 225° siedende Körper der Amylacetessigester CH₃—CO—CH₂—COOC₅H₁₁ ist, welchen Conrad¹ aus Isoamylacetat und Natrium dargestellt, und welcher nach seiner Angabe bei 223° siedet und bei 10° das spezifische Gewicht 0·954 hat. Folglich ist der Ersatz der Gruppe C₂H₅ durch die C₅H₁₁, wie voraussichtlich, glatt vor sich gegangen.

Untersuchung des aus der Fraktion 230 bis 240° abgetrennten festen Körpers.

Derselbe, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet weiße, unter dem Mikroskop nadelförmige Kryställchen, welche bei 109° schmelzen, und wurde folgenderweise untersucht.

0·304 g der Substanz lieferten 0·6354 g CO₂ und 0·1328 g H₂O.

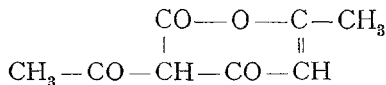
Prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄
C	57·00	57·14 ⁰ / ₀
H	4·85	4·76
O	38·15	38·10
	100·00	100·00

0·1764 g, in 12·0 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·1°.

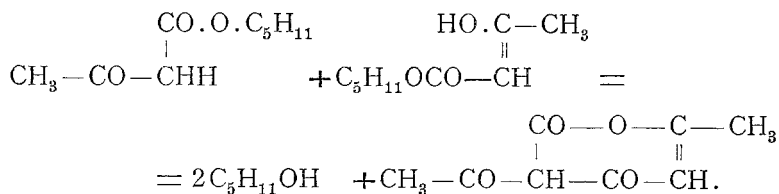
	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄
Molekulargewicht...	171·9	168

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die bei 109° schmelzende Substanz der Fraktion 230 bis 240°, wie vermutet, Dehydracetsäure ist, für welche man jetzt allgemein die Konstitutionsformel



¹ Annalen der Chemie, 168, 228.

gibt und welche bekanntlich beim Destillieren des Acetessigesters entsteht, aber nicht in solcher Masse wie hier. Die Konstitutionsformel dieser eigentümlichen Säure, über welche lange diskutiert wurde, ist nach ihrer Bildung bei der Destillation des Amylacetessigesters nur leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß das eine Estermolekül mit seiner Enolform reagiert, und zwar wie folgt:



So erklärt sich übrigens auch die bei jeder neuen Destillation bemerkte Vermehrung der Fraktion 120 bis 140°, da sich jedesmal eine neue Quantität Amylalkohol bildete.

Hiermit also wurde bewiesen, daß bei der Einwirkung von Natriumamylat auf 1 Mol Acetessigesters sich Amylacetessigester bildet und als Nebenprodukt viel Dehydracetsäure; soviel, daß ich glaube, diese Bildungsweise der so interessanten Säure als die beste Darstellungsmethode empfehlen zu können.