

Kaliumsalz der Chlorbromanilsäure.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6ClBrO_2(OK)_2 + 2H_2O$	I.	II.
H_2O	9.84	9.80	9.82 pCt.
K	21.42	21.21	21.25 >

Ich betrachte es als meine nächste Aufgabe, das dritte mögliche Dichlorchinon darzustellen und das Verhalten seines Bromderivats gegen Kalilauge zu studiren.

474. E. Buchner und Th. Curtius: Synthese von Keton- säureäthern aus Aldehyden und Diazoessigäther.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

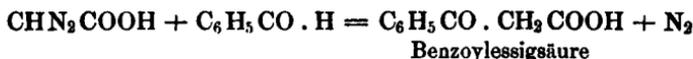
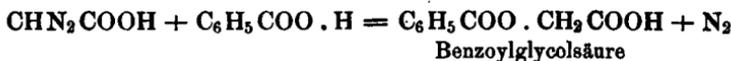
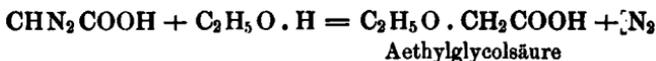
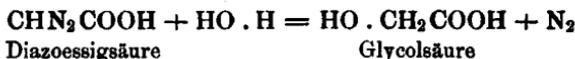
Vor mehr als einem Jahr hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht ¹⁾, dass durch Erhitzen von Diazoessigäther mit Bittermandelöl und Behandeln des Productes mit wässrigem Alkali geringe Mengen einer krystallisirten Säure entstehen, welche den Schmelzpunkt und den charakteristischen Geruch der Phenylessigsäure besitzt. Da aber inzwischen durch nähere Untersuchungen über die Eigenschaften der Diazoessigsäure und ihr Verhalten zu anderen Körpern die Annahme immer mehr an Wahrscheinlichkeit gewann, dass die überhaupt unerklärliche Bildung von Phenylessigsäure hierbei nur einer secundären Reaction zugeschrieben werden könne, haben wir gemeinschaftlich die Einwirkung von Aldehyden auf Diazoessigäther einer erneuten Untersuchung unterzogen und in der That die vorgefasste Ansicht bestätigt gefunden, dass auch in diesem Falle die Reaction dem schon früher erkannten Verhalten der Diazoessigsäure vollkommen analog verläuft.

Wie nämlich durch Einwirkung von Wasser, Alkoholen, organischen Säuren auf Diazoessigäther Glycolsäuren²⁾ entstehen, bilden sich bei der Einwirkung der Aldehyde Ketonensäuren.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 956.

²⁾ Diese Berichte XVII, 954.

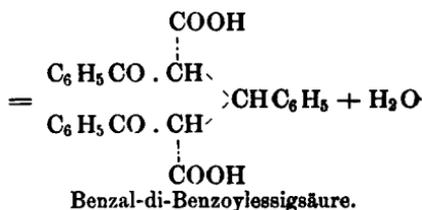
Folgende Gleichungen lassen die Analogie dieser Vorgänge deutlich erkennen:



Im Sinne der letzten Gleichung wirken alle Aldehyde, welche bis jetzt untersucht wurden, auf Diazoessigäther ein. Einer leichten und ergiebigen Darstellung von Ketonsäuren auf diesem Wege treten aber zwei Umstände hinderlich entgegen, indem einmal nur diejenigen Aldehyde, deren Siedepunkt nicht zu weit unterhalb desjenigen des Diazoessigäthers liegt, leicht mit letzterem in Reaction treten, dann aber indem meistens, und zwar in erster Linie, sobald die Einwirkung sich bei höherer Temperatur vollzieht, zwei Moleküle des entstandenen Ketonsäureäthers sich mit einem weiteren Molekül Aldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu complicirteren Körpern vereinigen, welche sich häufig nur schwierig isoliren lassen.

Zur Aufklärung dieser Reactionen erschien das Studium der Einwirkung von Bittermandelöl auf Diazoessigäther besonders geeignet.

Lässt man genannte Körper bei Gegenwart eines indifferenten¹⁾ Mediums (Toluol eignet sich hierzu am besten) (I.) auf einander einwirken, so entsteht Benzoylessigäther; erhitzt man dieselben aber unmittelbar zusammen (II.), so geht die Reaction in dem oben angegebenen Sinne weiter, und es bildet sich Benzal-di-Benzoylessigäther.



¹⁾ Nur annähernd indifferent. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden von Diazoessigäther ebenfalls angegriffen. Vergl. hierüber die folgende vorläufige Mittheilung.

Darstellung von Benzoylessigäther aus Benzaldehyd und Diazoessigäther.

Gleiche Moleküle Benzaldehyd und Diazoessigäther werden, mit demselben Volumen Toluol vermischt, in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen Kölbchen so lange am Rückflusskühler gekocht, bis kein Stickstoff mehr entweicht.

Zur Reindarstellung des Benzoylessigäthers entfernt man zunächst nicht angegriffenes Bittermandelöl durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Alkalisulfit. Das Product besteht nun wesentlich aus Benzoylessigäther; es zeigt die Eisenchloridreaction sehr intensiv; daneben ist aber stets etwas Azinbernsteinsäureäther¹⁾ und eine geringe Spur eines Aethers vorhanden, welcher der Gegenwart von Toluol²⁾ seine Entstehung verdankt. Zur weiteren Reinigung verfährt man nach Perkin's Vorschrift³⁾, indem man das Product mit eiskalter Natronlauge und etwas Thierkohle schüttelt und dem angesäuerten Filtrat mittelst Aether Benzoylessigäther und Benzoylessigsäure entzieht. Letztere entsteht, selbst wenn die Operationen bei 0° vorgenommen werden, in reichlicher Menge und wird durch Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumcarbonat entfernt. Man verliert durch diese Reinigungsmethode mindestens drei viertel der Substanz. Es ist uns aber nicht gelungen einen anderen Weg zu finden, um Benzoylessigäther unter geringeren Verlusten vollständig rein darzustellen. Man kann denselben allerdings in Form seines Natriumsalzes aus der mit Alkalisulfit gereinigten ätherischen Lösung direct ausfällen

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_5CO \cdot CHNaCO_2C_2H_5$	
Na 10.75	10.10 pCt.

löst man das Natriumsalz aber in Eiswasser auf und extrahirt die Lösung nach dem Ansäuern mit Aether, so findet man, dass der Benzoylessigäther grössentheils verseift worden ist.

Der nach Perkin's Vorschrift gereinigte Aether ergab nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure genau die Zusammensetzung des Benzoylessigsäureäthyläthers:

Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_5CO \cdot CH_2CO_2C_2H_5$	I.	II.
C 68.75	68.82	68.66 pCt.
H 6.25	6.20	6.36 >

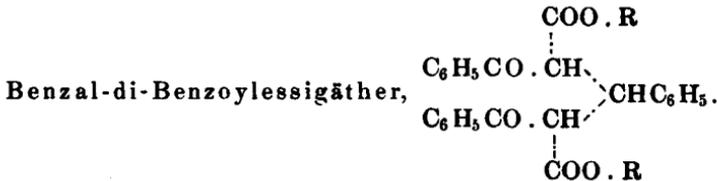
Der gefundenen Zusammensetzung entspricht das Verhalten des Körpers vollkommen. Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid entsteht in

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1302.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Anmerkung.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2128.

alkoholischer Lösung eine tief violettere Färbung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird unter Kohlensäureabspaltung Acetophenon gebildet. Setzt man Natriumalkoholat zu der ätherischen Lösung, so fällt ein weisses, krystallinisches Salz nieder, indem ein Wasserstoffatom des Benzoylessigäthers durch Natrium vertreten wird.

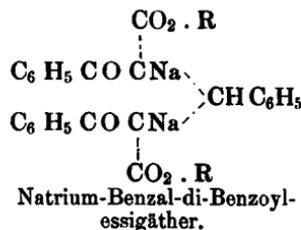
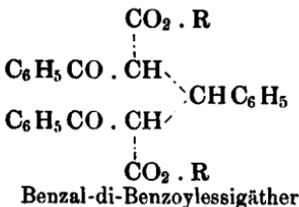


Darstellung. Zu drei Molekülen Benzaldehyd, welche in einem Kölbchen auf 160—170° erhitzt werden, lässt man zwei Moleküle Diazoessigäther langsam zufließen.

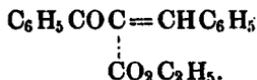
Jeder Tropfen erzeugt lebhaftes Stickstoffentwicklung. Nachdem aller Diazoessigäther verbraucht ist, überlässt man das Product so lange bei 160° sich selbst, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Es empfiehlt sich, nur 10 g Diazoessigäther auf einmal zu verarbeiten.

Der röthlich gefärbte, dickflüssige Inhalt des Kölbchens erstarrt in einer Kältemischung nach einigen Tagen zu einem dichten Brei von Krystallen. Letztere werden auf einer porösen Platte gut abgepresst und zwei bis dreimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diesem Wege aus Diazoessigsäureäthyl- und Methyläther erhaltenen Körper besitzen hervorragendes Krystallisationsvermögen. Sie repräsentiren die Aether einer zweibasischen Säure. Die Analysen, bei welchen diese Substanzen zur vollständigen Verbrennung längere Zeit im Sauerstoffstrom erhitzt werden müssen, führten zu der Zusammensetzung $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6 \cdot \text{R}_2$, woraus gefolgert werden konnte, dass sich zwei Moleküle Benzoylessigäther unter Austritt von Wasser mit einem Molekül Bittermandelöl nach der oben angegebenen Gleichung vereinigt haben. Dieser Schluss findet in der Thatsache seine Bestätigung, dass in diesen Verbindungen zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten werden können, und dass durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren Benzaldehyd gebildet wird.



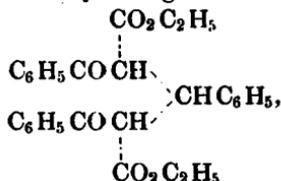
Perkin¹⁾ hat durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Benzoylessigäther und Bittermandelöl einen Körper erhalten, welcher durch Abspaltung von Wasser zwischen einem Molekül Benzaldehyd und einem Molekül Benzoylessigäther hervorgeht, den Benzal-Benzoylessigäther:



Diese Verbindung, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie kein durch Natrium yertretbares Wasserstoffatom mehr enthält, scheint nicht bei der Einwirkung von Diazoessigäther auf Benzaldehyd zu entstehen, gleichviel in welchen Verhältnissen man die beiden Körper zusammen bringt. Das von uns erhaltene krystallisirte Rohproduct, welches in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften mit dem von Perkin dargestellten Benzal-Benzoylessigäther manche Aehnlichkeit besitzt, war stets vollkommen einheitlicher Natur. Benzal-Benzoylessigäther und Benzal-di-Benzoylessigäther sind dadurch sehr charakteristisch unterschieden, dass ersterer sich in englischer Schwefelsäure mit rein goldgelber Farbe auflöst, eine Farbe, welche durch Erwärmen wieder verschwindet, während Benzal-di-Benzoylessigäther bei gleicher Behandlung eine rosenrothe Färbung zeigt, welche durch Erhitzen dunkelbraun wird.

Benzal-di-Benzoylessigäther ist gegen wässrige Alkalien sehr beständig. Von Alkalialkoholaten wird er dagegen sofort in die Alkaliäthersalze übergeführt, aus welchen man nicht mehr den Aether, sondern eine Säure, höchst wahrscheinlich die Benzal-di-Benzoylessigsäure selbst, in Freiheit setzen kann. Eisenchlorid bewirkt in alkoholischer Lösung keine Farbenveränderung.

Benzal-di-Benzoylessigsäureäthyläther,

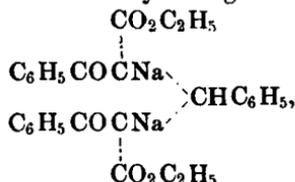


scheidet sich aus ätherischer oder alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten, anisotropen, tafelförmigen Krystallen aus, welche bei 103° schmelzen. In Wasser ist er unlöslich; schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Von Aether werden grosse Mengen mit Leichtigkeit aufgenommen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Vol. XLVII, 240.

Ber. für $C_{29}H_{28}O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 73.72	73.89	73.94 pCt.
H 5.93	6.38	6.30 »

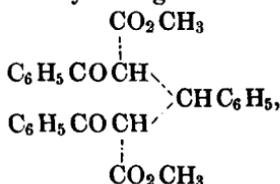
Natrium-Benzal-di-Benzoylessigsäureäthyläther,



scheidet sich auf Zusatz von Natriumalkoholat zu der ätherischen Lösung des Aethyläthers erst nach einiger Zeit in nadelförmigen, farblosen Krystallen aus.

Berechnet für $C_{29}H_{26}O_6Na_2$	Gefunden	
	I.	II.
Na 8.92	8.68	8.46 pCt.

Benzal-di-Benzoylessigsäuremethyläther,



krystallisirt in durchsichtigen, anisotropen Prismen, welche bei 113° schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen des Aethyläthers sehr ähnlich.

Ber. für $C_{27}H_{24}O_6$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 72.97	72.39	72.52	72.46 pCt.
H 5.40	6.23	5.88	6.04 »

Natrium-Benzal-di-Benzoylessigsäuremethyläther, wie das Natriumsalz des Aethyläthers dargestellt, lässt sich aus heissem Alkohol in zarten, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln umkrystallisiren.

Benzal-di-Benzoylessigsäure. Die Natriumsalze der beiden Aether lieferten durch Lösen in Eiswasser, Ansäuern und Extrahiren mit Aether dieselbe Säure, deren Analyse bis jetzt nur annähernd die Zusammensetzung der freien Benzal-di-Benzoylessigsäure ergab. Die Natriumsalze des Benzoyl- und des Benzal-di-Benzoylessigäthers zeigen also darin dasselbe Verhalten, dass man aus ihnen nicht wieder die

Aether regeneriren kann, indem dieselben durch Lösen der Natriumsalze in Wasser bereits verseift werden. Die aus den oben beschriebenen Natriumverbindungen gewonnene Säure ist in Aether und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in langen, schmalen, anisotropen Prismen, welche bei 130° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln. Das Silbersalz bildet einen dichten, weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung keinen Zweifel darüber liess, dass in einem Molekül der Säure zwei Wasserstoffatome durch einwerthige Metalle ersetzt werden können. Die Säure verbreitet wie ihre Aether beim Verbrennen Hyacinthengeruch.

Mit Untersuchungen über die Producte, welche durch Einwirkung anderer Aldehyde auf Diazoessigäther entstehen, sind wir beschäftigt.

475. E. Buchner und Th. Curtius: Ueber die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Vorläufige Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Academie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Einer früheren Vermuthung des einen von uns entgegen, dass Kohlenwasserstoffe sich gegen Diazoessigäther indifferent verhalten¹⁾, haben wir gefunden, dass Benzol, Toluol, Xylol unter Entbindung von Stickstoff mit Diazoessigäther durch anhaltendes Kochen in Reaction treten, wenn man einen hinreichenden Ueberschuss des betreffenden Kohlenwasserstoffes anwendet. Ist das letztere nicht der Fall, so wirken diese Kohlenwasserstoffe nahezu nur wie ein indifferentes Medium, indem die Diazoverbindung, wie der eine von uns früher schon mitgetheilt hat²⁾, in Azinbernsteinsäureäther und Stickstoff zerfällt. Kocht man dagegen Diazoessigäther z. B. mit der 4 fachen Menge Toluol, so wird neben Azinbernsteinsäureäther eine nicht unbeträchtliche Menge (gegen 20 pCt. der angewandten Diazoverbindung) eines neuen Aethers gebildet, welcher der Vereinigung des Essigsäurerestes (CHCOOR)¹⁾ mit dem Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Verhält sich vollends die Menge des Kohlenwasserstoffes zu der des Diazoäthers wie

¹⁾ Diese Berichte XVII, 956.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1302.