Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

L. Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

Obgleich es kaum organische Verbindungen giebt, die so eingehend untersucht sind, wie der Acetessigester und seine Abkömmlinge, so finden sich doch in diesem Gebiete noch manche Lücken. Die Bildungsweise des Acetessigesters selbst ist noch nicht völlig aufgeklärt, ebenso manche Reactionen, deren Verlauf ein unerwarteter ist.

Die folgenden Mittheilungen mögen zur Lösung einiger Fragen solcher Art anregen.

1. Zur Entstehung des Acetessigesters;

von Alfr. Friessner.

Der Vorgang bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester ist zwar eingehendst untersucht, jedoch finden sich keine genauen Angaben über die Menge des dabei frei werdenden Wasserstoffs; Ladenburg¹⁾ giebt nur an, dass ein Theil der berechneten Quantität Wasserstoff zur Entwicklung gelangt. Daher wurden folgende Messungen des letzteren ausgeführt und zugleich die Ausbeuten an Acetessigester bestimmt:

Ein Rundkolben ($\frac{1}{2}$ Liter fassend), mit Kühler und abgeschlossnem Glasrohr gasdicht verbunden, dessen umgebogenes Ende unter einen mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder geführt war, nahm jedesmal die in der Tabelle verzeichneten Mengen Natrium und Essigester auf; nach vollendeter Reaction wurde das Gasvolumen festgestellt, und der Kolbeninhalt in bekannter Weise auf Acetessigester verarbeitet. Die Ergebnisse waren folgende:

Versuch:	I	II	III
Natrium	11,5 Grm.	11,5 Grm.	11,5 Grm.
Essigester	115 „	88 „	115 „
Volumen des Wasserstoffs .	2100 Ccm.	2190 Ccm.	1920 Ccm.
H in Procenten der berechneten Menge	35 %	36,5 %	32 %
Acetessigester in Grm. . .	24,3 Grm.	26 Grm.	22,6 Grm.
in Procenten der aus dem Na berechneten Menge . . .	38,4 %	40 %	34,4 %.

Der Menge des Wasserstoffs war also die Ausbeute an Acetessigester nahezu proportional. Hiernach liegt die An-

¹⁾ Ber. 3, 305.

nahme nahe, dass der fehlende Wasserstoff Nebenreactionen (Reductionen) herbeigeführt habe, durch welche die Entstehung grösserer Mengen Acetessigester verhindert wurde. — Um solche störende Wirkungen des Wasserstoffs auszuschliessen, wurden verschiedene Versuche angestellt, bei denen — unter mannigfach veränderten Bedingungen — nur Essigester und scharf (im Wasserstoffstrom) getrocknetes Natriumäthylat aufeinander zur Einwirkung gelangten, gemäss der Gleichung:

Auch hierbei betrug die Ausbeute an Acetessigester, sogar im günstigsten Falle, nur 31% der berechneten, und zwar bei Anwendung der obiger Gleichung entsprechenden Mengen, deren Wechselwirkung zuerst bei Zimmertemperatur, dann durch 2stündiges Erwärmen auf siedendem Wasserbade erfolgt ist. Wird nicht erwärmt, so sinkt die Ausbeute stark, noch mehr, wenn man zu hoch (über 140°) erhitzt. Auch geringe Mengen Aetznatron setzen sie bedeutend herab.

Aus der Unmöglichkeit, die Ausbeute über 40% zu steigern, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass es sich hier um einen Gleichgewichtszustand zwischen Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten handelt. Unter Benutzung der bekannten Claisen'schen Anschauung könnte man folgende Gleichgewichtsgleichungen aufstellen:

Bisher hat man gerade jenes Additionsprodukt:

nicht bestimmt nachweisen können; daher ist es auch nicht möglich, diesen Gleichgewichtszustand durch Feststellung der entsprechenden Constanten scharf zu charakterisiren. Die vorstehende Erörterung mag auch nur als Hypothese im Sinne der Lehre vom chemischen Gleichgewicht gelten.

2. Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester;

von Th. von Findeisen.

Die Annahme, dass die Wechselwirkung von Natriumacetessigester und Halogenverbindungen (Alkyl-, Acidyl-Chlo-

riden u. s. w.) stets zur Bildung von C-alkylirten, bezw. C-acidylirten Abkömmlingen des Acetessigesters führe, wurde zuerst durch A. Michael's¹⁾ Beobachtung hinfällig, nach der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetessigester Carbäthoxycrotonsäureester entsteht:

Michael versuchte, verschiedenen Reactionen dieser Art eine Deutung zu geben, indem er zunächst eine Addition der betr. Halogenverbindung an Natriumacetessigester und sodann eine Abspaltung von Halogen-Natrium annahm; von der relativen Positivität, resp. Negativität der mit Halogen verbundenen Radicale ist dann der Verlauf der Reaction abhängig.

Da nun in den Sulfonsäurechloriden das Chlor mit einem sehr stark elektronegativen Radical verbunden ist, war die Frage nach dem Verhalten solcher zu Natriumacetessigester von Interesse. In der That hat sich gezeigt, dass bei Anwendung von p-Toluolsulfonchlorid die Reaction nach zwei Richtungen hin verläuft: Einmal bildet sich unter Abscheidung von Chlornatrium p-Toluolsulfonacetessigester (wahrscheinlich das O-Derivat), welcher in Folge leichter Zersetzbarkeit nicht gefasst werden konnte; ein anderer Theil des Natriumacetessigesters (etwa die Hälfte) reagirt überraschender Weise mit dem Chlorid unter Bildung von p-toluolsulfinsaurem Natrium und α -Chloracetessigester. Die beiden Reactionen können in ihrem Endergebniss ohne Formulirung von Zwischenprodukten, durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

Die Reaction wurde, wie folgt, ausgeführt: 10 Grm. Natrium wurden mit 56 Grm. Acetessigester in absolutem Aether zusammengebracht; nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung gab man 70 Grm. reines p-Toluolsulfonchlorid (in Aether oder Ligroïn) hinzu und erwärmte, so dass ein grosser Theil des Aethers verdampfte. Beim Absaugen des festen Produktes von dem flüssigen Theil machte sich ein sehr stechender Geruch geltend. Das erstere bestand nur zum Theil aus Chlornatrium, enthielt noch p-toluolsulfinsaures Natrium, sowie eine grosse Menge einer anderen organischen Verbindung (s. w. u.). Die in einem aliquoten Theile bestimmte Menge Chlor zeigte an, dass gegen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 486.

45% des im Chlorid enthaltenen Halogens Chlornatrium geliefert hatten. Durch Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Salzlösung fiel p-Toluolsulfinsäure aus, die an ihrem Schmelzpunkte (85°), an ihren Reactionen und an der Bildung ihres charakteristischen Anilinsalzes (Schmelzp. 118°) erkannt wurde. — Die Salzlösung enthielt aber noch eine grosse Menge p-toluolsulfonsaures Natrium, welches aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes (der Salzlösung) in Blättchen krystallisiert erhalten wurde:

0,2315 Grm. desselben gaben 0,0833 Grm. $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 11,65\%$ Na berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{ONa}$: 11,85%.

Die sorgfältig und mehrmals ausgeführte Destillation des flüssigen, ätherhaltigen Produktes unter 20—25 mm Druck ergab wesentlich zwei Fractionen: eine zwischen 81° und 83° übergehende = Acetessigester und eine bei 108°—110° destillirende = α -Chloracetessigester.

Die letzere zeigt den bekannten scharfen Geruch und die eigenthümliche Reaction mit Eisenchlorid (intensiv violette Färbung), die dem α -Chloracetessigester eigen sind. Die Analyse ergab nahezu darauf stimmende Werthe:

0,244 Grm. des Oels lieferten 0,4016 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O , entspr. 44,8% C und 5,69% H, berechnet 43,9% C und 5,48% H.

Wir erhalten aus den Befunden folgendes Gesamtbild der Reaction:

Ein Theil der Ingredienzien (etwa die Hälfte) wirkt nach Gleichung I (s. ob.) aufeinander ein. Der entstandene p-Toluolsulfonacetessigester setzt sich aber mit noch vorhandenem Natriumacetessigester um in seine Natriumverbindung und in Acetessigester:

Durch Behandeln mit Wasser zerlegt sich die hypothetische Natriumverbindung in p-toluolsulfonsaures Natrium und Acetessigester. So erklärt sich befriedigend das Auftreten dieser beiden Produkte.

Die andere Phase der Reaction (II) beginnt muthmaasslich mit der Anlagerung des p-Toluolsulfonchlorids an den Natriumacetessigester, und zwar wird diese, in Folge der stark elektronegativen Natur des Radicals ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$) so geschehen, dass letzteres an das β -C-Atom, das Chlor an das α -C-Atom sich anlagert:

Sodann spaltet sich aus dem primären Produkte p-toluol-

sulfinsaures Natrium ab, und es entsteht α -Chloracetessigester:

Hierdurch erklärt sich zwanglos die Bildung der verschiedenen Produkte der untersuchten Reaction, deren Verlauf überraschend ist.

Die zweite Phase der Reaction (II) kann nur durch Annahme der Enolform für den Natriumacetessigester erklärt werden. — Die Untersuchung der Einwirkung anderer Sulfonsäurechloride auf Na-Acetessigester ist in Angriff genommen.

3. Ueber einen neuen Diacetylbernsteinsäureester; von Alfr. Friessner.

Der schon lange bekannte symmetrische Diacetylbernsteinsäureester wird durch Wechselwirkung von Natriumacetessigester und Jod erhalten:¹⁾

Der Versuch, Diacetylbernsteinsäureester aus dem bekannten Monoacetylbernsteinsäureester²⁾ durch Acetylirung (Na + Chloracetyl) darzustellen, führte zu einer isomeren Verbindung, die wohl als asymmetrisch constituirt aufzufassen ist:

Aequimolekulare Mengen Acetylbernsteinsäureester (86 Grm.), Natrium (9,2 Grm. in Drahtform) und Acetylchlorid (31 Grm.) wurden in Aether (200 Grm.) zur Wechselwirkung gebracht; die Reaction tritt schnell ein und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Chlornatrium hatte sich in der berechneten Menge gebildet. Durch Destillation des Aetherrückstandes erhielt man 35 Grm. einer Fraction zwischen 270° und 280°, als schwach gelbliches Oel, das in Wasser und Alkalien unlöslich war und keine Reaction mit Eisenchlorid gab. Der bei 275° siedende Haupttheil ergab bei der Analyse auf die Formel eines Diacetbernsteinsäureesters stimmende Werthe:

0,1397 Grm. lieferten 0,2855 Grm. CO₂ und 0,0915 Grm. H₂O.

	Berechnet auf C ₁₂ H ₁₈ O ₆ :	Gefunden:
C	55,8	55,7 %
H	7,0	7,2 „

¹⁾ Rügheimer, Ber. 7, 892.

²⁾ Conrad, Ann. Chem. 188, 218.

Wahrscheinlich liegt der asymmetrische Diacetbernsteinsäureester vor, der beide Acetyle an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, und dessen Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:

Zu Gunsten dieser Auffassung kann die Bildung eines Pyrazolonderivates aus dem Ester und Phenylhydrazin herangezogen werden. Erwärmt man molekulare Mengen beider gelinde, so scheiden sich aus dem Produkte gelbbraune Krystalle ab, und die Masse erstarrt allmählich. Durch Waschen derselben mit Ligroin und Umkrystallisiren daraus erhält man weisse Krystalle von 79° Schmelzpunkt, die bei der Analyse Werthe — der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ entsprechend — gaben:

- I. 0,1446 Grm. lieferten 0,3363 Grm. CO_2 und 0,0771 Grm. H_2O .
 II. 0,1553 Grm. lieferten 0,3565 Grm. CO_2 und 0,0823 Grm. H_2O .
 I. 0,1449 Grm. lieferten 0,01372 Grm. N.
 II. 0,1541 Grm. lieferten 0,0149 Grm. N.

	Berechnet:		Gefunden:
C	63,60	63,43	63,30 %
H	6,00	6,06	6,10 „
N	9,30	9,40	9,50 „

Auch bei Anwendung der doppelten Menge Phenylhydrazin wurde nur obiger Körper gefasst, dessen Entstehung folgendermaassen formulirt werden kann:

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

LI. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester; von Hans Mehner.

Kurz nach meiner Publication¹⁾ über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester, die zur Bildung des Diphenylmethyldiamindicarbonsäuredimethylesters,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 244.