

Dass auch bei der Bildung von hydroxyliertem festen Phosphorwasserstoff nach dem Verfahren von Le Verrier das Wasser, welches durch die Luft zugeführt wird, die Hauptrolle spielt, kann man leicht dadurch beweisen, dass man zum Phosphor nur getrocknete Luft zulässt, wobei nicht die geringste Menge des Oxy-Phosphorwasserstoffs gebildet wird.

Berlin, Januar 1887.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren;

von

A. Michael.

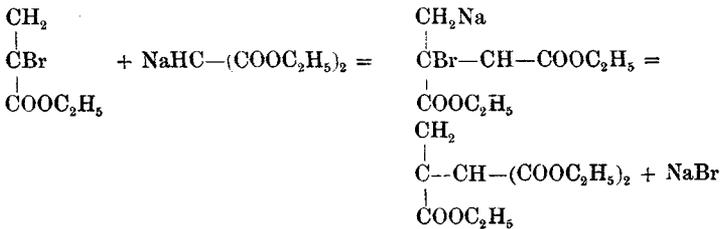
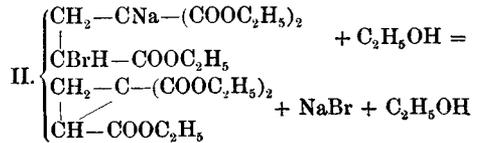
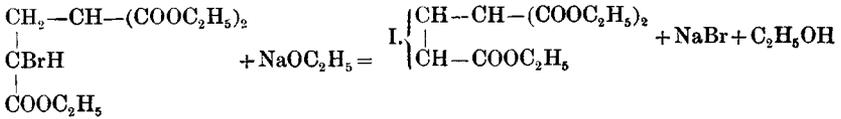
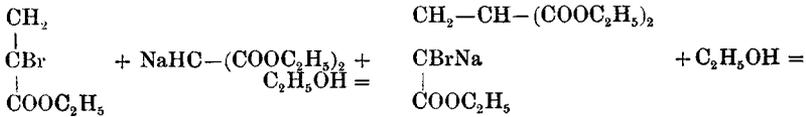
Vor kurzer Zeit¹⁾ habe ich die Constitution des aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureäther und Natriummalonsäureäther gewonnenen, sog. Trimethylentricarbonsäureäthers²⁾ durch seine Synthese aus α -Bromakryl- und Natriummalonsäureäther zu beweisen gesucht. Nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse über das Wesen einer solchen Reaction glaubte ich die Existenz eines Trimethylenringes in der betreffenden Verbindung absprechen zu müssen, und sie als einen Propinylentricarbonsäureäther aufzufassen. Es ist aber noch ein Verlauf dieser Reaction möglich, der in meiner Notiz nicht berücksichtigt worden ist, da zur Zeit keine Reaction bekannt war, die damit analog wäre. Nach dieser Auffassung könnte anstatt des directen Austausches zwischen Brom und Natrium zuerst eine Addition stattfinden und alsdann Abspaltung von Natriumbromid aus dem entstandenen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 132.

²⁾ Conrad u. Guthzeit, Ber. 17, 1166.

350 Michael: Ueb. die Addition von Natriumacetessig- u.

Additionsprodukt. Nach dieser Auffassung könnte eine von diesen drei verschiedenen Verbindungen entstehen:



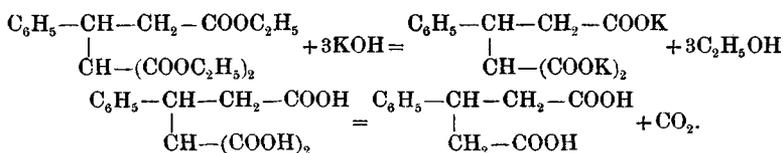
Der Beweis, dass in der betreffenden Reaction zuerst eine Addition stattfindet, war eine schwierige, wenn überhaupt lösbare Aufgabe; man könnte aber die Möglichkeit dieser Auffassung nicht abwehren, sollten Versuche lehren, dass den Aethern anderer ungesättigter Säuren diese Eigenschaft zukommt. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Aether ungesättigter Säuren sich mit solchen Natriumverbindungen mit der grössten Leichtigkeit vereinigen und so in gesättigte Verbindungen übergehen. Ich gebe im Folgenden einen Theil meiner Versuche, welche zeigen werden, dass man in dieser Reaction eine synthetische Methode von ziemlicher Allgemeinheit gewonnen hat.

Bringt man Zimmtsäureäthyläther mit Natriummalon-

das Doppelte der berechneten Menge an Alkali, in concentrirter wässriger Lösung, anzuwenden und das Gemisch mehrere Stunden lang sieden zu lassen, da sonst die Verseifung unvollständig ist, eine Erscheinung, die man mehrmals bei ähnlichen Aethern beobachtet hat.¹⁾ Noch besser ist es, die Verseifung mit concentrirtem wässrigem Baryhydrat auszuführen, wobei das Oel nach mehrstündigem Kochen verschwindet und dem schwer löslichen Baryumsalz Platz macht. Man säuert die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, und extrahirt mehrmals mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein schweres Oel zurück, das erst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbad, aber viel schneller bei 110°, fest wird, wobei eine beständige Entwicklung von Kohlensäureanhydrid bemerklich war. Zur Analyse wurde die Säure mehrmals aus kochendem Benzol, zu dem man einige Tropfen Essigäther gesetzt hat, umkrystallisirt, und sie ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₄ :	Gefunden:	
C	64,81	64,19	63,77
H	5,76	5,99	—

Die Säure krystallisirt in schräg abgestumpften Prismen, die bei 137,5°—138,5° schmelzen. Sie ist unlöslich im Wasser, wenig in Benzol, und leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Man kann ihre Bildung durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das Silbersalz der Säure — man kann sie Phenylglutarsäure nennen — erhält man beim Versetzen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als einen weissen, amorphen Niederschlag. Es ist stabil gegen Licht, fast unlöslich im heissen Wasser und kann bei 100° getrocknet werden ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das Salz ist wasserfrei.

¹⁾ Hjelt, Ber. 17, 2833.

Natriummalonsäureäthern z. d. Aethern unges. Säuren. 353

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$:	Erhalten:
Ag	51,18	51,32.

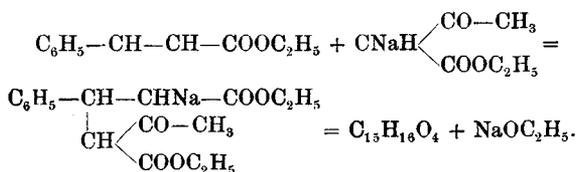
Das Verhalten von Natriumacetessigäther gegen Zimmtsäureäther in der Kälte ist scheinbar dem Natriummalonäther ähnlich. Lässt man eine alkoholische Lösung dieser Verbindungen in der Kälte stehen, und verfährt wie oben beim Natriummalonsäureäther beschrieben ist, so erhält man ein unter Zersetzung hoch siedendes Oel, welches offenbar das Additionsprodukt bildet. Ein Versuch, dieses Oel im Vacuum zu fractioniren, misslang, da auch hier nicht unbedeutende Zersetzung eintrat. Es wird wohl gelingen, seine Natur aus den Verseifungsprodukten festzustellen; die Untersuchung derselben ist zur Zeit im Gange.

Der nach dem Ausziehen mit Aether bleibende wässrige Rückstand enthält eine Verbindung von saurer Natur, die in reichlicher Menge gebildet wird, wenn man die Lösung des Zimmt- und Natriumacetessigäthers auf dem Wasserbade erhitzt, bis der grösste Theil des Alkohols vertrieben ist, wobei die Lösung eine rothgelbe Farbe annimmt. Sie wird in Wasser gegossen, mit Aether ausgezogen, und alsdann der Rückstand angesäuert, wobei ein schweres Oel niederschlägt, das nach einiger Zeit fest wird. Man kann sogleich nach dem Ansäuern mit Aether ausziehen, worauf es in Lösung übergeht, welche bald darauf feine Nadeln ausscheidet. Man gewinnt diese rein durch drei Krystallisationen aus wenig Alkohol. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C	69,28	69,29
H	6,15	6,35.

Die Verbindung krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol mässig, und in heissem sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt bei $139\frac{1}{2}^{\circ}$ – $140\frac{1}{2}^{\circ}$ ohne Zersetzung und besitzt saure Eigenschaften. Man kann die Entstehung dieses Körpers sich so vorstellen, dass zuerst das Additionsprodukt gebildet wird, und dieses nun in den neuen Körper und Natriumäthylat gespalten wird:

354 Michael: Ueb. die Addition von Natriumacetessig- u.



Um das Silbersalz zu erhalten, wurde eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Substanz mit Silbernitrat versetzt, wobei das Salz in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen niederfällt. Es ist unlöslich in Wasser, und äusserst empfindlich gegen Licht. Bei 100° wird es zersetzt.

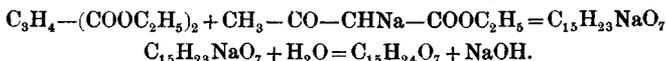
	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{AgO}_4$:	Gefunden:
Ag	29,41	28,83

Die Verbindung verhält sich demnach wie eine einbasische Säure. Ich enthalte mich, über ihre Constitution eine Ansicht auszusprechen, bis sie eingehender untersucht worden ist.

Es schien mir von Interesse, zu erfahren, ob sich die Aether ungesättigter Fettsäuren dem Zimmtsäureäther ähnlich verhalten würden; als eine leicht zu beschaffende Substanz habe ich den Citraconsäureäther untersucht. Eine alkoholische Lösung desselben und von Natriumacetessigäther wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Dieser Auszug enthielt zwei Verbindungen, die durch längeres Ausschütteln mit wässrigem Natriumcarbonat getrennt wurden. Die im Aether bleibende Verbindung wird durch mehrmaliges Fractioniren im Vacuum rein erhalten, und bildet ein schweres, farbloses Oel, das unter 26 Mm. Druck bei 173°—174° siedet. Die Analysen dieser Flüssigkeit lieferten folgende Ergebnisse:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7$:	Gefunden:
C	57,00	57,39 57,66
H	7,59	7,71 7,74.

Der Körper ist durch Vereinigung des Citracon- und Acetessigäthers entstanden und seine Bildung wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



Natriummalonsäureäthern z. d. Aethern unges. Säuren. 355

Neben dieser neutralen Verbindung entsteht, wie oben erwähnt ist, ein Körper von saurer Natur, der sich in dem alkalischen Auszug findet, und als ein schweres Oel beim Ansäuern desselben niederfällt. Es ist mir noch nicht gelungen, diesen Körper im reinen Zustande zu erhalten. Bei der Destillation im Vacuum — etwa unter 25 Mm. Druck — geht er bei ungefähr 182° — 186° über, jedoch erlährt er dabei eine nicht unbedeutende Zersetzung. Wahrscheinlich entspricht der Körper der bei der Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtäther entstehenden sauren Verbindung.

Die obige Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ könnte man, anstatt aus dem Additionsprodukt des Zimmt- und des Natriumacetessigäthers, durch directe Einwirkung dieser Substanzen unter Abspaltung von Natriumaethylat entstanden denken. Um zu erfahren, ob die Reaction auf diese Weise aufzufassen ist, stellte ich einige Versuche über das Verhalten des Bernsteinsäureäthyläthers zu Natriummalon- und Acetessigäther an. Diese Verbindungen wirken in der Kälte nicht auf einander ein, ebensowenig wie auch eine Aenderung nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade und Vertreiben des Alkohols zu bemerken war. Lässt man dagegen den Bernsteinsäureäther auf Dinatriummalonäther in der Hitze einwirken, so erhält man reichliche Mengen des Succinylbernsteinäthers. Es verhält sich demnach bei dieser Reaction der Dinatriummalonäther gerade wie das Natriumäthylat, und man darf wohl annehmen, dass es sich dabei in diese Verbindung und Natriummalonäther spaltet. Es ist diese Thatsache von Wichtigkeit, da bei der Darstellung der sogenannten Tri- und Tetramethylenverbindungen der Dinatriummalonsäureäther angewandt wurde.

Beurtheilt man die Einwirkung von $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureäther auf Dinatriummalonsäureäther und von α -Bromacrylsäureäther auf Natriummalonäther vom Standpunkt des nunmehr erkannten Verhaltens ungesättigter Aether gegen solche Natriumverbindungen, so wird man wohl anerkennen müssen, dass über den Verlauf dieser Reactionen unsere Kenntnisse nicht hinreichen, um die Constitution der soge-

nannten Trimethylentricarbonsäure festzustellen. Wie oben erörtert wurde, sind nunmehr nicht weniger als drei Constitutionsformeln möglich, die man jener Säure zuschreiben kann.¹⁾ Da gezeigt wurde, dass der Dinatriummalonäther wie ein Gemisch von Natriumäthylat und Natriummalonäther wirken kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Bildung des Trimethylentricarbonäthers aus $\alpha\beta$ -Dibrompropion- und Dinatriummalonäthern zuerst α -Bromacryläther gebildet wird, der nun auf die Mononatriumverbindung einwirkt. Ueberhaupt scheint die besprochene Reaction gerade geeignet, um zu zeigen, dass man bei Reactionen, wo die Bildung eines intermediären ungesättigten Productes denkbar ist, nicht das Endresultat der Reaction im Licht einer vorgefassten Meinung beurtheilen darf.

Ich gedenke, das Verhalten ungesättigter Aether gegen Verbindungen, welche Natrium direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten, fortzusetzen. Es sind auch Versuche über das Verhalten gebromter Alkylene, besonders der Bromäthylene, gegen solche Natriumverbindungen im Gange.²⁾

Tufts College, Mass. U. S.

¹⁾ Dieselbe Unsicherheit trifft nun die Constitution der Aethylidenäthylnetricarbonsäure (Hjelt, Ber. 17, 2833), und der Pseudoaconitssäure (Schacherl, Ann. Chem. 229, 95.)

²⁾ Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass die besprochene Reaction vielleicht in Anwendung kommen kann, um zu entscheiden, ob die sogenannten Tri- und Tetramethylensäurederivate in Wirklichkeit solche Gruppen enthalten. Sollten diese Körper sich nicht mit Natriummalonäther vereinigen, und sollte es sich herausstellen, dass diese Addition eine allgemeine Eigenschaft organischer Aether ist, so würde dies ein Fortschritt zur Erkenntniss der Constitution der betreffenden Verbindungen sein.
