

XXV. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthylacetessigäther;

von Dr. S. William James.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigäther ist zuerst von Geuther *) eingehend studirt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass sowohl das Hydroxyl, als das Aethoxyl im Acetessigäther durch Chlor ersetzt wird, indem die Chloride zweier isomeren Chlorcrotonsäuren gebildet werden. Rücker **) hat sodann einen Monalkylacetessigäther derselben Einwirkung unterworfen. Er fand, dass das Aethoxyl der Carboxylgruppe durch Chlor ersetzt wurde, unter Bildung des Chlorids einer Monalkylchlorcrotonsäure. Diesem Ergebniss nach hätte man erwarten können, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einen Dialkylacetessigäther das Chlorid einer Dialkylcrotonsäure sich bilden würde. Dem ist indess nicht so, denn bei dieser Einwirkung wird der Hauptsache nach ein *Mono-* und *Dichlorsubstitutionsproduct* erzeugt, neben wenig eines monalkylchlorcrotonsäuren Aethyläthers, wie folgende Versuche zeigen.

100 g (1 Mol.) Diäthylacetessigäther vom Siedepunkt 205 bis 215° wurden auf 225 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem Kolben gegossen. Da weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° eine Einwirkung stattfand, so wurde das Gemisch am umgekehrten Kühler langsam erhitzt, bis alles Chlorid gelöst worden war und längere Zeit im Sieden erhalten. An das obere Ende des Kühlers war ein Chlorcalciumrohr gesteckt, dessen Verlängerung in das Wasser eines damit zur Hälfte gefüllten Cylinders eintauchte. Da

*) Jen. Zeitschr. Bd. 6, Heft 4.

**) Diese Annalen 201, 56.

ein Thermometer im Dampf der siedenden Flüssigkeit constant 85° zeigte, so kann die Temperatur in der Flüssigkeit kaum höher als 100° gewesen sein. Es entweicht bei der Einwirkung viel Salzsäure und Chloräthylgas, welches letztere in dem Cylinder angezündet werden konnte. Nach fünfständigem Kochen war die Flüssigkeit hellgelb. Beim Erkalten krystallisirten 25 g darin gelöst gewesenes Phosphorpentachlorid wieder aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde nun destillirt und das bis 120° Uebergehende für sich aufgefangen. In demselben war außer Phosphoroxychlorid auch Phosphorchlorür enthalten. Der Rückstand, welcher jetzt etwas braun geworden war, wurde in kaltes Wasser ausgegossen und dann, da er für sich nicht unzersetzt destillirt werden konnte, der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Das langsam übergehende Oel war schwerer als Wasser und darin nicht löslich. Es wurde in drei gleichen Portionen aufgesammelt (I., II., III.). Die ersten Tropfen, welche dabei übergingen, besaßen einen sehr eigenthümlichen Geruch, an Campherverbindungen erinnernd. Sie wurden entfernt. Leider war ihre Menge nicht genügend, um eine nähere Untersuchung damit vornehmen zu können, sie siedeten unter geringer Zersetzung etwas niedriger als 200° . Ebenso wurde die zu allerletzt, also die am schwersten mit dem Wasserdämpfen übergehende Menge (circa 3 cbcm) für sich gesammelt und entfernt. Alle diese Fractionen wurden vom Wasser getrennt, über Schwefelsäure getrocknet und nachher analysirt.

Das wässerige Destillat reagirte stark sauer; es wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen; nur eine sehr geringe Menge Substanz wurde gelöst, während Chlornatrium zurückblieb. Der Rückstand im Kolben reagirte ebenfalls stark sauer von phosphoriger Säure und Phosphorsäure.

Es war also kein Säurechlorid, resp. keine Säure gebildet worden.

Fraction I.

Ein Theil (a) dieser kaum gelb gefärbten Flüssigkeit wurde der Destillation für sich unterworfen; er ging bei 210 bis 220° unter Zersetzung über, unter Entweichen von Salzsäure und Hinterlassung eines dunkelbraunen Rückstands. Er wurde analysirt, ebenso wie das nicht für sich Destillirte (b).

- a. 0,2685 g Substanz lieferten 0,550 CO₂ und 0,2025 H₂O.
 0,2195 g mit CaO geglüht gaben 0,118 AgCl.
 b. 0,255 g Substanz gaben 0,517 CO₂ und 0,187 H₂O.
 0,3145 g mit CaO geglüht lieferten 0,195 AgCl.

	Berechnet für Monochlordiäthylacetessigäther C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Cl	Gefunden	
		a.	b.
C	54,42	55,86	55,3
H	7,72	8,3	8,14
O	21,77	—	—
Cl	16,09	13,3	15,32
	100,00.		

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die analysirten Substanzen der Hauptsache nach aus *Monochlordiäthylacetessigäther* CH₃Cl.COC₂H₅=CC₂H₅—COOC₂H₅ bestanden, verunreinigt noch mit einer vielleicht chlorfreien kohlenstoff- und wasserstoffreicheren Substanz.

Der Monochlordiäthylacetessigäther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht löst, vom spec. Gewicht 1,063 bei 15°. Mit Alkohol, Aether und Benzol ist derselbe in jedem Verhältniß mischbar.

Fraction II.

Dieser Theil konnte bestehen aus einem Gemenge der Substanzen, welche in Fraction I und III vorhanden waren, also aus einem Gemenge von *Monochlordiäthylacetessigäther* und *Dichloräthylacetessigäther*, aber möglicherweise auch,

wenn das eine Aethoxyl im Diäthylacetessigäther durch Chlor ersetzt worden war, aus-Aethylchlorcrotonsäureäther $\text{CH}_3\text{.CCl:CC}_2\text{H}_5\text{.COOC}_2\text{H}_5$.

Zwei Chlorbestimmungen von zwei verschiedenen Darstellungen gaben 21,8 und 21,1 pC. Chlor. Da dieser Chlorgehalt nahezu übereinstimmt mit dem Chlorgehalt, welchen der letztere Aether enthält, aber auch mit dem, welcher einem Gemenge des Mono- und Dichloräthylacetessigäthers entspricht, so wurde derselbe abermals im Wasserdampfstrom destillirt und dabei in zwei gleiche Fractionen zerlegt. Dieselben, über Schwefelsäure getrocknet, ergaben folgende Chlormengen :

Fraction II a.

0,288 g Substanz gaben 0,200 AgCl = 17,1 pC. Cl.

Fraction II b.

0,277 g Substanz gaben 0,265 AgCl = 23,6 pC. Cl.

Berechnet für Monochlordiäthylacetessigäther 16,1 pC. Cl.

" " Dimonochlordiäthylacetessigäther 27,8 pC. Cl.

Daraus geht heror, dafs Fraction II offenbar ein Gemenge von Mono- und Dichlordiäthylacetessigäther war.

Fraction II b wurde nun noch einmal zur Hälfte destillirt und das übergegangene Oel analysirt.

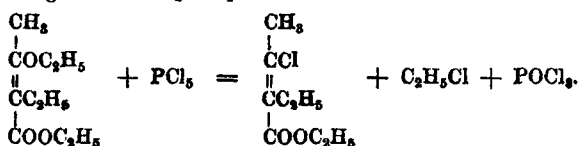
I. 0,3245 g Substanz lieferten 0,266 AgCl = 20,2 pC. Cl.

II. 0,3140 g " " 0,6200 CO_2 und 0,2005 H_2O .

	Berechnet für Aethylchlorcrotonsäureäthyläther $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	54,4	—	53,85
H	7,36	—	7,09
Cl	20,11	20,2	—

Wenngleich der gefundene Chlorgehalt mit dem übereinstimmt, welchen ein Aethylchlorcrotonsäureäther $\text{CH}_3\text{--CCl=CC}_2\text{H}_5\text{--COOC}_2\text{H}_5$ verlangt und auch der Kohlenstoffgehalt nahezu derselbe ist, so ist doch die Wasserstoffmenge zu niedrig gefunden worden, als dafs man annehmen könnte, ein solcher sei hier im reinen Zustand vorhanden.

Dafs sich davon indefs gebildet haben wird, geht aus dem Auftreten von Chloräthyl und Phosphoroxychlorid bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids hervor :



Fraction III.

Die Analyse ergab, dafs dieses Oel wesentlich ein Dichlorsubstitutionsproduct des Diäthylacetessigäthers ist.

I. 0,274 g Substanz mit Kalk geglüht lieferten 0,297 AgCl.

II. 0,3135 g „ gaben 0,5455 CO₂ und 0,182 H₂O.

Das Oel wurde zur Hälfte wieder abdestillirt, das zurückbleibende über Schwefelsäure getrocknet und darin der Chlorgehalt bestimmt. Er war nahezu derselbe.

III. 0,2775 g Substanz gaben 0,319 AgCl.

	Berechnet für Dichlordiäthylacetessigäther C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47,05	—	47,4	—
H	6,27	—	6,4	—
Cl	27,84	26,8	—	28,4.

Der Dichlordiäthylacetessigäther,

CHCl₂—COC₂H₅=CC₂H₅—COOC₂H₅, stellt eine ölige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar. Beim Destilliren wird er stark zersetzt. In Wasser ist er unlöslich und bei 15° besitzt er ein spec. Gewicht von 1,155. Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältniss mischbar.

Fraction IV.

Dieser Theil scheint seinem Chlorgehalt nach etwa zur Hälfte aus einem Trichlorsubstitutionsproduct des Diäthylacetessigäthers zu bestehen.

0,2115 g Substanz lieferten 0,2655 AgCl = 31,06 pC. Cl.

Für Trichlordiäthylacetessigäther berechnet sich 36,8 pC. Cl.

Einwirkung von Natriummethylat auf Monochlordiäthylacetessigäther.

Eine Lösung von 4,2 g Natrium (1 Mgt.) in 40 g Methylalkohol wurde mit 40 g (1 Mgt.) Monochlordiäthylacetessigäther *) in einem Kölbchen zusammengebracht; es trat sofort unter Bräunung eine lebhafte Reaction ein, welche durch Abkühlung gemäßiget wurde.

Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbad einige Zeit gekocht und nachher in zugeschmolzenen Röhren auf 100° drei Stunden erhitzt. Sodann wurde der Inhalt der Röhren im Oelbad bis zur Trockne destillirt und das Destillat im Wasserbad fractionirt.

Es gelang, ziemlich viel Methylalkohol abzudestilliren. Der verbleibende Rückstand, welcher von circa 80° an siedete, wurde mit einer Chlorcalciumlösung öfters durchgeschüttelt und das oben auf schwimmende Oel dann über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. So wurden zwei Körper erhalten: der eine, welcher die Hauptmenge ausmachte, siedete bei 130 bis 132°, und der andere, dessen Menge gering war, ging von 185 bis 190° über.

Die Analyse des letzteren bei 185 bis 190° siedenden Theiles, der noch ein wenig Chlor enthält, ergab folgende Resultate: 0,2265 g Substanz lieferten 0,5135 CO₂ und 0,1855 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Gefunden
C	61,11	61,82
H	9,21	9,09
O	29,68	—
	100,00.	

Dieses Resultat stimmt, wie man sieht, mit der Zusammensetzung eines *Oxymethyldiäthylacetessigäthers*

*) Aus 100 g Diäthylacetessigester und PCl₅ dargestellt. Nachdem 1 bis 2 cbcm des Productes im Dampfstrom überdestillirt war, wurde das nachher Destillirende gesammelt, bis circa $\frac{2}{3}$ des Ganzen übergegangen waren.

$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)-\text{COC}_2\text{H}_5=\text{CC}_2\text{H}_5-\text{COOC}_2\text{H}_5$ überein. Die Verbindung riecht angenehm und mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Sie ist etwas schwerer als Wasser, in welchem sie sich nicht löst.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Aether chlorfrei zu bekommen. Wird ein Ueberschufs an Natriummethylat angewendet, um alles Chlor herauszunehmen, so erhält man fast nur die bei 130 bis 132° siedende Verbindung.

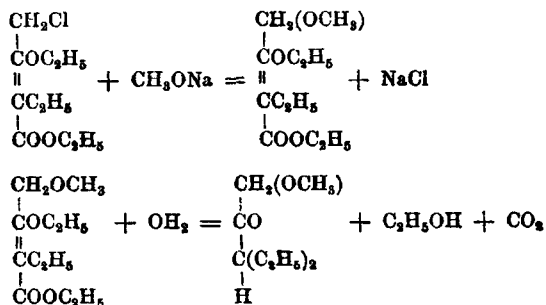
Die Analyse der bei 132° siedenden Verbindung ergab folgende Resultate :

- I. 0,2760 g Substanz lieferten 0,6475 CO_2 und 0,268 H_2O .
- II. 0,2745 g Substanz von einer zweiten Darstellung lieferten 0,6465 CO_2 und 0,2725 H_2O .
- III. 0,2465 g derselben Substanz gaben 0,5820 CO_2 und 0,2415 H_2O .
- IV. 0,3200 g der von 125 bis 130° übergegangenen sehr geringen Menge lieferten 0,7600 CO_2 und 0,3170 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	64,6	64,0	64,2	64,4	64,7
H	10,8	10,8	11,0	10,8	11,0
O	24,6	—	—	—	—
	100,0.				

Diese Zahlen stimmen sehr nahe mit einander und mit der Formel eines Ketons, nämlich eines *Oxymethyl-Methyl-äthylacetons* $\text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$ überein.

Es wäre allerdings zu erwarten gewesen, dafs ein Oxymethyl-Diäthylacetone entstände nach folgenden Gleichungen :



Das ist aber, wie die Analysen zeigen, nicht der Fall. An Stelle des einen Aethyls tritt bei dieser Reaction zugleich ein Methyl ein. Diese Verdrängung des einen Aethyls durch ein Methyl wird wahrscheinlich durch den überschüssig vorhandenen Methylalkohol bewirkt und geschieht analog der Verdrängung des Aethyls durch Methyl bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Diäthylacetal, wie es Geuther und Bachmann*) nachgewiesen haben.

Das *Oxymethyl-Methyläthylaceton* ist eine leicht bewegliche, sehr angenehm acetalähnlich riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,855 bei 20°. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser aber unlöslich. Sein Dampf brennt mit leuchtender, bläulich gefärbter Flamme. Mit Natriumdisulfit geht es keine Verbindung ein.

Einwirkung von Natriummethylat auf Dichlordiäthylacetessigäther.

50 g reiner Dichlordiäthylacetessigäther wurden zu einer Lösung von 9,5 g Natrium (2 Mgt.) in 70 g Methylalkohol gegossen und genau so behandelt, wie es beim Monochlordiäthylacetessigäther beschrieben ist. Es gelang auch hier, zwei Körper zu trennen. Der eine siedete bei 134 bis 135° und der andere zwischen 190 und 200°. Die Menge dieses letzteren Theils war sehr gering und bestand, wie die folgende Analyse zeigt, hauptsächlich aus einem *Dioxymethyldiäthylacetessigäther*.

0,2110 g dieser Substanz gaben 0,4445 CO₂ und 0,1650 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	
C	58,58	57,4
H	8,94	8,7
O	32,52	—
	<hr/> 100,00.	

*) Diese Annalen 226, 49.

Ich habe vergebens versucht, diesen Aether reiner zu erhalten; er enthält immer noch Chlor, welches, weil er bei jeder erneuten Destillation sich etwas zersetzt, nicht durch Rectificiren zu entfernen ist. Wendet man einen Ueberschufs des Methylats an, so tritt auch hier, wie bei der Monochlorverbindung, eine weitere Zersetzung ein.

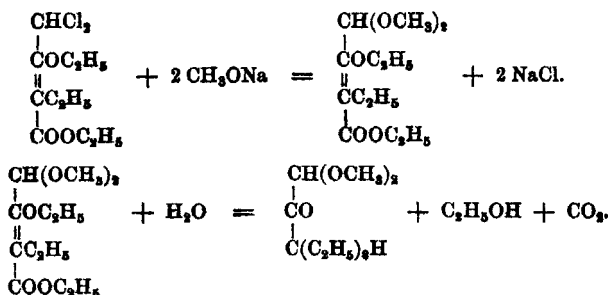
Der *Dioxymethyldiäthylacetessigäther*, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{-COC}_2\text{H}_5\text{=CC}_2\text{H}_5\text{-COOC}_2\text{H}_5$, stellt eine angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Er siedet unter Zersetzung bei circa 195° .

Die Analyse der bei 134 bis 135° siedenden Verbindung ergab folgende Resultate :

- I. $0,3235$ g Substanz lieferten $0,7835$ CO_2 und $0,3065$ H_2O .
 II. $0,2390$ g „ gaben $0,5455$ CO_2 und $0,2250$ H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	62,06	61,83	62,24
H	10,34	10,52	10,46
O	27,60	—	—
	100,00.		

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, genau zu der Formel eines *Dioxymethyldiäthylacetons*, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\text{-CO-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$, welches nach folgenden Gleichungen aus Dichlordiäthylacetessigäther entstanden ist :



Das *Dioxymethyldiäthylacetone* stellt eine farblose, angenehm acetalähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssig-

keit dar. Es siedet bei 134° , ist unlöslich in Wasser und besitzt bei 15° ein spec. Gewicht von 0,886. Mit Alkohol und Aether kann es in jedem Verhältniß vermischt werden. Sein Dampf brennt mit leuchtender, bläulich gefärbter Flamme. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumdisulfit geht es keine Verbindung ein.

Die Menge sowohl vom Monoxymethyldiäthylaceton, als vom Dioxymethyldiäthylaceton ist eine nicht so grofse, als wie sie die Rechnung ergibt. Dies kommt daher, dafs ein beträchtlicher Theil von ihnen beim Abdestilliren des Methylalkohols mit diesem übergeht und von ihm schwer zu trennen ist. Ein Theil kann daraus noch erhalten werden, wenn man gepulvertes trockenes Chlorcalcium in das Destillat so lange einträgt, bis sich nichts mehr löst und die dicke Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt, welcher die Ketone aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bei 50° bleiben sie dann zurück.

Meines Wissens ist bis jetzt kein *Oxyketon* dargestellt worden. L. Henry *) hat in neuerer Zeit einen Aethyläther des Pyrotraubenalkohols beschrieben, $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, welchen er aus Propargyläther mittelst Bromquecksilber und Wasser erhalten hat. Vielleicht ist dieser Körper als *Oxyäthylaceton* aufzufassen.

Ammoniak und Diäthylacetessigäther.

Durch Einwirkung von wässerigem concentrirten Ammoniak auf diesen Aether konnte, wie bei dem Acetessigäther, die Bildung von Amiden erwartet werden. Es findet indess keine Reaction statt, selbst nicht beim Erhitzen auf 120 bis 130° im verschlossenen Rohr. Erhitzt man bis zu 190 bis 200° , so bilden sich kohlen-saures Ammoniak und Diäthylaceton vom Siedepunkt 135 bis 137° .

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2272.