

138. L. Claisen und O. Lowman: Ueber eine neue Bildungsweise des Benzoylessigäthers.

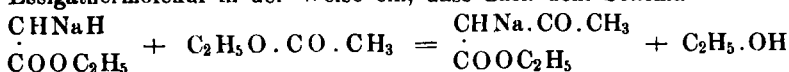
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

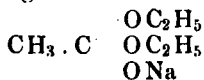
Zur Erklärung der Vorgänge bei der Acetessigätherbildung pflegt man, nach Frankland's und Duppä's Vorgänge, meist anzunehmen, dass, unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Natrium,

zunächst ein natriumsubstituierter Essigäther $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Na} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ gebildet wird.

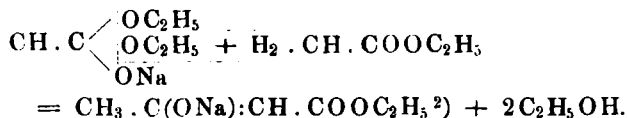
Auf dieses hypothetische Zwischenproduct wirkt dann ein zweites Essigäthermolekül in der Weise ein, dass nach dem Schema



Alkohol abgespalten und ein Wasserstoffatom des Natriumessigäthers durch die Acetylgruppe ersetzt wird. Da diese Frage nach der Entstehung des Acetessigäthers neuerdings wieder mehrfach — zuletzt von A. v. Baeyer¹⁾ — discutirt worden ist, möchten wir uns erlauben, hier kurz auf eine andere Erklärung hinzuweisen, die nach den Beobachtungen des Einen von uns über die Verbindbarkeit organischer Säureäther mit Natriumalkylaten a priori nicht ganz unwahrscheinlich ist. Man könnte sich vorstellen, dass (unter Zerstörung eines Theils des Essigäthers) zunächst Natriumäthylat und durch Addition desselben an Essigäther eine Orthoverbindung



gebildet wird, die dann durch Wechselwirkung mit einem zweiten Molekül Essigäther unter Abspaltung zweier Moleküle Alkohol in Natracetessigäther übergeht:

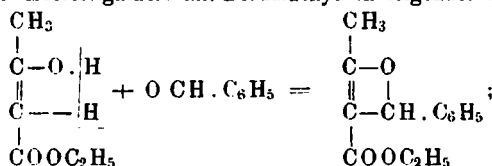


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454. Die Möglichkeit, dass die Condensation des Essigäthers zu Acetessigäther durch eine additionelle Verbindung des ersteren mit Natriumäthylat vermittelt werde, ist auch von v. Baeyer schon in Betracht gezogen und selbst experimentell geprüft worden. Der negative Ausfall eines diesbezüglichen Versuchs beim Bernsteinsäureäther bewog ihn, der obigen Frankland-Duppä'schen Auffassung den Vorzug zu geben.

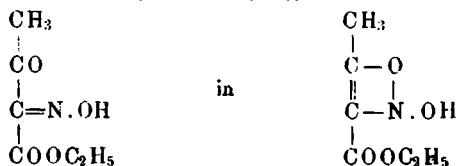
²⁾ Diese zuerst von Geuther für den Acetessigäther aufgestellte Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ halte ich aus manchen Gründen für wahr-

Verschiedene Gründe scheinen uns für eine solche Auffassung dieses Vorgangs zu sprechen. Zunächst die Beobachtung von Geuther¹⁾, dass durch Erhitzen von Natriumäthylat mit Essigäther, also unter Bedingungen, wo man doch eher die Bildung eines Additionsproductes wie von Natriumessigäther erwarten sollte, in der That Acetessigäther resp. Natracetessigäther gebildet wird. Mehr aber noch sprechen dafür, wie uns scheint, die allgemeinen Vorstellungen, die sich aus den Arbeiten Kekulé's und v. Baeyer's bezüglich der Vorgänge bei den Aldehydcondensationen entwickelt haben. Wie der eigentlichen Condensation des Acetaldehyds sehr wahrscheinlich die Bildung einer additionellen Orthoverbindung, etwa eines Chlorhydrins $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, vorausgeht, das nun mit einem zweiten Molekül Aldehyd unter Wasser- oder unter Salzsäureaustritt Aldol, Monochlorbutyraldehyd oder Crotonaldehyd erzeugt, so könnte auch die Condensation zweier Essigäthermoleküle zu Acetessigäther durch solche intermediär entstehende Additionsproducte vermittelt werden. Beide Vorgänge würden sich dann unter einem gemeinsamen Gesichts-

scheinlicher als die meist gebrauchte $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass Aceton sich sehr leicht mit Benzaldehyd zu Dibenzalacetone vereinigt, so leicht, dass es nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln gelingt, die Reaction bei der Bildung des Monobenzalacetons innezuhalten. Es ist kein Grund ersichtlich, warum der Acetessigäther, als Acetoncarbonsäureäther betrachtet, sich nicht ebenso verhalten sollte, während es thatsächlich, wie meine Versuche gezeigt haben, auf keine Weise gelingt, in den Monobenzalacetessigäther ein zweites Benzalradical einzuführen. Dies erklärt sich leicht, wenn man die Umsetzung des Acetessigäthers mit Benzaldehyd in folgender Weise formulirt:



das entstehende Product ist eben kein Keton mehr, noch kann es sich in ein solches umlagern und wird sich also einem zweiten Molekül Benzaldehyd gegenüber nicht mehr wie ein Keton verhalten. Für den Nitrosoacetessigäther würde dann ebenfalls die Formel



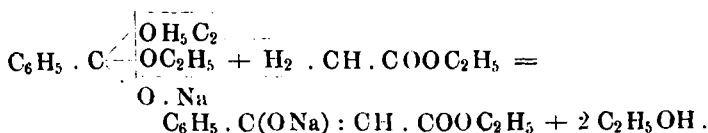
abzuändern sein.

Cl.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 652.

punkt betrachten und auf dieselbe Ursache zurückführen lassen, auf das Bestreben des mit negativen Gruppen überlasteten Kohlenstoffatoms, eine oder mehrere dieser Gruppen gegen die Kohlenstoffaffinitäten eines benachbarten Moleküls auszutauschen und so eine stabile Verbindung, das betreffende Condensationsproduct, zu bilden.

Zur Prüfung der entwickelten Anschauungen haben wir einige Versuche angestellt, ob sich aus dem Additionsproducte von Benzoëäther und Natriumäthylat durch Einwirkung von Essigäther Benzoylessigäther würde erhalten lassen:



Benzoëäther wurde mit einer Lösung von Natrium in Alkohol erhitzt, bis die Masse erstarrt war, darauf Essigäther zugegeben und die Mischung in geschlossenen Gefässen im Wasserbade erwärmt. Da merkliche Mengen von Benzoylessigäther nicht entstanden waren, wurde der Versuch mit alkoholfreiem (bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknetem) Natriumäthylat wiederholt: 140 g (1 Mol.) desselben wurden mit 300 g Benzoëäther (1 Mol.) auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs dünnflüssige Mischung sich in einen compacten, etwas bräunlich gefärbten Kuchen verwandelt hatte. Dieser wurde mit einem Ueberschuss von Essigäther (350 g) gut durchgemischt und das Ganze 15 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die erkaltete Masse versetzten wir mit Eisessig (150 g), dann mit Wasser, wuschen das ausgefallene Oel mit Sodalösung, trockneten es über Potasche und unterwarfen es bei sehr niedrigem Druck (20 mm) der fractionirten Destillation. Zunächst ging etwas Acetessigäther, dann (bei 110—120°) eine erhebliche Menge von unverändertem Benzoëäther, hierauf, nach raschem Steigen des Thermometers auf 165°, reiner bei 165—175° siedender Benzoylessigäther über, während eine kleine Menge von Dehydrobenzoylessigsäure im Rückstand verblieb. Dies zeigt also, dass der Benzoylessigäther bei sehr niedrigem Drucke fast unzersetzt destillirbar ist, während er sich nach Perkin's Angabe bei gewöhnlichem und selbst bei mittlerem Druck (200 bis 300 mm) grossen Theils zersetzt. Der Aether erwies sich bei der Analyse als vollkommen rein, viel reiner als der aus Phenylpropionsäureäther dargestellte, der sich nur durch ein ziemlich umständliches Reinigungsverfahren (durch Ueberführung in die Natriumverbindung u. s. w.) von seinen Beimengungen befreien lässt.

Die Ausbeute an reinem Aether betrug etwa 100 g, also gegen 33 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzoëäthers. Wir haben versucht, durch Erhitzen auf höhere Temperatur (130 und 150°) diese

Ausbeute zu steigern, aber ohne Erfolg. Im Gegentheil war die Menge eher geringer, während andererseits durch blosses Stehenlassen von Natriumäthylat mit einer Mischung von Benzoëäther und Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur fast dieselbe Ausbeute erzielt wurde wie bei dem erstbeschriebenen Versuch¹⁾. Es scheint also, dass die Temperatur hier von keinem wesentlichen Einfluss ist, dass dagegen der austretende Alkohol der Reaction eine Grenze setzt, sowie etwa bei der Bildung von Sulfosäuren das austretende Wasser schliesslich die weitere Einwirkung der Säure verhindert.

Dass die hier beschriebene Synthese des Benzoylessigäthers wirklich in der durch die obige Gleichung ausgedrückten Weise verläuft, halten wir für sehr wahrscheinlich, aber noch keineswegs für erwiesen; im Gegentheil wollen wir nicht verschweigen, dass auch bei dem umgekehrten Verfahren, beim Erwärmen von Natriumäthylat zunächst mit Essigäther und dann mit Benzoëäther, ebenfalls, obwohl in viel geringerer Menge, Benzoylessigäther gebildet wird. Wir hoffen indess, dass es uns gelingen wird, durch weitere Versuche den Verlauf dieser und der offenbar analogen Acetessigäthersynthese klarzulegen; eine kurze Mittheilung dieser ersterlangten Resultate schien uns schon jetzt am Platz, um denen, die sich mit dem Studium des Benzoylessigäthers beschäftigen, die Beschaffung dieses auf anderen Wegen — aus Phenylpropionsäureäther²⁾ oder aus Diazoessigäther und Benzaldehyd³⁾ — nur sehr mühsam zu bereitenden Körpers zu erleichtern.

¹⁾ Auch durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemenge von Benzoëäther und Essigäther kann Benzoylessigäther erhalten werden; die Ausbeute kommt der obigen ziemlich gleich. Diese letztere Beobachtung ist, wie uns Hr. Prof. E. Fischer mittheilte, auch von Hrn. Dr. Wislicenus jun. gemacht, aber nach Kenntnissnahme unserer gleichzeitigen Versuche nicht weiter verfolgt worden. (Vergl. die Mittheilung von Wislicenus, diese Berichte XIX, 3225).

²⁾ v. Baeyer und Perkin, diese Berichte XVI, 2128.

³⁾ Buchner und Curtius, diese Berichte XVIII, 2373.