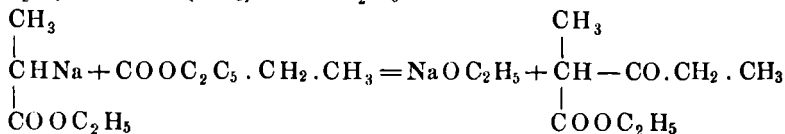


**277. A. Hantzsch und Olga Wohlbrück: Ueber den sogen. Propiopropionsäureäther.**

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

So vielseitig und genau auch der Process der Einwirkung des Natriums auf Essigäther studirt ist, so wenig Angaben besitzen wir über die Natur der entsprechenden, aus höher molecularen Fettsäuren gebildeten Körper. Nur das Product aus Natrium und Propionsäureäther, zuerst von Oppenheim und Hellon<sup>1)</sup> erhalten, ist von Israel in einiger Hinsicht näher untersucht<sup>2)</sup>, und als »Propiopropionsäureäther« (genauer als  $\beta$ -Propionionylpropionsäureäther) im Sinne der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , resp.  $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  betrachtet worden. Dieser Ester wäre hiernach also gar kein verwandter des Acetessigäthers und überhaupt der  $\beta$ -Ketonsäureester, sondern vielmehr ein echtes Homologe des Esters der Lävulinsäure, als einer  $\gamma$ -Ketonsäure. Dieser Auffassung stehen indessen manche Bedenken entgegen. Schon die von Israel selbst aufgefundenen Thatsache, dass die freie »Propiopropionsäure«, welche doch hiernach ebenso beständig sein müsste, als wie die Lävulinsäure, aus dem Ester durch Verseifung nicht erhalten werden konnte, sondern dass dafür Diäthylketon und Kohlensäure auftrat, musste verdächtig erscheinen; erinnert doch diese Zersetzlichkeit der Säure ganz an die der Acetessigsäure und der  $\beta$ -Keton-säuren überhaupt. Ebenso wenig vereinbar mit obiger Formel sind unsere jetzigen Kenntnisse der einzelnen Phasen bei der Bildung des Acetessigäther aus Essigäther durch Natrium. Wenn sich hierbei nach v. Baeyer in erster Linie Natriumessigäther bildet, so wird aus Propionsäureäther analog ein Natriumpropionsäureäther entstehen. Derselbe müsste nun aber der Formel  $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  entsprechen, um durch Reaction mit einem Moleküle unveränderten Esters zu einem Propiopropionsäureäther der obigen Constitution führen zu können; viel wahrscheinlicher wird aber das Natrium an das dem Carbaethoxyl benachbarte Kohlenstoffatom treten; dieses  $\alpha$ -Derivat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COO}_2\text{H}_5$  muss aber liefern:  $\alpha$ -Propionyl-propionsäureäther, oder besser Methyl - Propionyl - Essigäther  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ :



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 699.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 231, 197.

Diese Auffassung des Esters ist in der That die richtige; sie wird vor allem bewiesen durch seine Reduction zu einer Fettsäure, welche nicht die nach der ersteren Formel zu erwartende normale Capronsäure, vielmehr entsprechend der zweiten Methylpropylelessigsäure ist.

Für die Gewinnung des Ausgangsmateriales fanden wir es nicht nöthig, nach Israel (l. c. p. 199) die Einwirkung des Metalles auf den Ester successive vorzunehmen. Bei Anwendung fein granulirten, hirsekornartigen Natriums geht bei etwa zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fast die berechnete Menge desselben in Lösung, so dass der Process sogar glatter verläuft, als die Bildung des Acetessigäthers. Die Ausbeute betrug auch bei nicht besonders sorgfältig geleitetem Versuche etwa 30 pCt. der theoretischen.

Wird der Propiopropionsäureäther in wässrig-alkoholischer Verdünnung mit Natriumamalgam in der Kälte so lange digerirt, bis die Flüssigkeit durch Wasserzusatz kaum mehr getrübt wird, so ist derselbe im wesentlichen zuerst übergegangen in eine bisher noch nicht bekannte Oxycapronsäure.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxyvaleriansäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ . Da besonders bei anhaltender Einwirkung des Amalgams häufig auch schon etwas Fettsäure entsteht, so säuert man zur Gewinnung der ersteren mit Schwefelsäure schwach an, treibt die letztere durch Wasserdämpfe über, und erhält die Oxyssäure aus dem ätherischen Extrakte des concentrirten und stark angesäuerten Rückstandes als einen unkrystallisirbaren Syrup.

Das Natriumsalz  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3$ , am einfachsten durch Neutralisation der mit Wasser nicht flüchtigen Partie mit Soda, Eindampfen zur Trockne und Extraction mit Alkohol gewonnen, krystallisirt daraus in kleinen, luftbeständigen Blättchen, die, über Schwefelsäure getrocknet, wasserfrei sind:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3$	Gefunden
Na 14.9	14.7 p Ct.

Die meisten Salze der Oxyssäure sind leicht löslich; Blei-, Nickel-, Cadmium-, und Quecksilberoxysalze erzeugen mit dem Natriumsalze keine, Quecksilberoxydulnitrat eine weisse, allmählich grau werdende, Kupfersulfat beim Erwärmen eine apfelgrüne Fällung. Das Silbersalz fällt aus concentrirten Lösungen amorph, kann aber leicht aus Wasser umkrystallisirt werden.

Erwärmt man das Natronsalz mit etwas mehr als der gleichen Menge von Phosphordijodid unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, so erhält man, analog wie zuerst Lautemann Milchsäure in Propionsäure überführte, die zugehörige Fettsäure:

Methyl-Propyl-Essigsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ . Zur Reinigung des öligen Destillates wurde dasselbe in verdünntem

Alkali gelöst, das klare Filtrat zur Entfernung der flüchtigen Phosphorverbindungen aufgeköcht, angesäuert, die ausgeschiedene Säure in ätherischer Verdünnung vom Jod durch Schütteln mit Quecksilber befreit, und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Schon bei der ersten Destillation ging fast alles zwischen 191—194° bei 737 mm Druck über; der Siedepunkt des Destillates lag bei 193°; war also genau der der Methylpropylessigsäure unter fast gleichem Barometerstand, während normale Capronsäure erst bei 205° siedet.

Ber. für $C_6H_{12}O_2$	Gefunden
C 62.1	62.2 pCt.
H 10.3	10.5 „

Die Säure gab ferner die im Unterschiede von der normalen Verbindung charakteristische fleischfarbene Fällung mit Eisenchlorid.

Das Calciumsalz, durch Kochen der Säure in alkoholischer Lösung mit Kalk gewonnen, schied sich ebenfalls, wie für diese Säure angegeben, aus absolutem Alkohol wasserfrei aus.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca 17.4	17.1 pCt.

Durch den Nachweis, dass der Propiopropionsäureäther zu Methylpropylessigsäure reducirt werden kann, ist also bewiesen, dass der Ester selbst Methyl-Propionylessigäther ist. Eine Reihe weiterer Versuche hat denn auch die hiernach vorhandene Analogie mit dem Methylacetessigäther in allen Punkten bestätigt.

Methylacetessigäther und seine Homologen gehen bekanntlich als Monobromderivate bei 100° in Säuren der Tetrinsäurereihe über. Genau so verhält sich der Propiopropionsäureäther; sein nach Israel dargestelltes öliges Monobromsubstitutionsproduct, jedenfalls von der Formel  $C_2H_5.CO.CBr.CH_3.COOC_2H_5$  verwandelt sich bei 100° in eine krystallinische Masse einer der Tetrinsäure homologen Säure; ist jene wirklich  $\alpha$ -Acetylacrylsäure, so ist diese

$\alpha$ -Propionylacrylsäure  $C_6H_8O_3 = C_2H_5.CO.C:CH_2.COOH?$   
Die zur Reinigung abgepresste und aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 106—108°.

Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C 56.3	56.1 pCt.

Dieselbe wird noch näher untersucht werden.

Endlich erfolgt die Spaltung des Propiopropionsäureäthers durch salpetrige Säure genau im Sinne der Säurespaltung monalkylierter Acetessigäther. Wird in die alkoholische Lösung des Esters in der berechneten Menge Natriumäthylat salpetrige Säure eingeleitet, bis die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit hellgelb geworden ist, hierauf über Schwefelsäure rasch abgedunstet und mit Aether aufgenommen, so erhält man nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether reinen,

bei 94° schmelzenden  $\alpha$ -Oximidopropionsäureäther  $\text{CH}_3\text{.CNOH.COOC}_2\text{H}_5$ .

Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$   
N 10.7

Gefunden  
10.5 pCt.

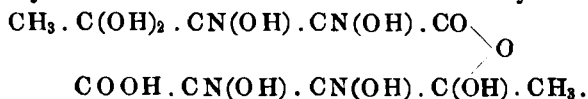
Der Propiopropionsäureäther ist also, wie der  $\alpha$ -Acetopropionsäureäther unter Entstehung von Essigsäure, so unter Bildung von Propionsäure in dasselbe  $\alpha$ -Isonitrosoderivat übergeführt worden. — Wie er sich im Sinne der Geuther'schen Formel als  $\beta$ -Propionyl-derivat gegenüber Stickstofftrioxyd verhalten haben würde war zwar nicht sicher vorher zu bestimmen, wurde aber dadurch festgestellt, dass der  $\beta$ -Acetopropionsäureäther, unter denselben Bedingungen mit salpetriger Säure behandelt, bis auf eine spurenweise stattgefundene Verseifung vollständig unverändert blieb und beim richtigen Siedepunkte destillirte; so hätte also auch der  $\beta$ -Propionylpropionsäureäther intact bleiben müssen. Kurz, der untersuchte Ester verhält sich in jeder Beziehung als Methyl-Propionyl-Essigäther.

Bei Gelegenheit der zuletzt beschriebenen Versuche wurden dieselben auch auf freie Lävulinsäure ausgedehnt, und aus dieser unter gewissen Umständen vermittelt salpetriger Säure eine merkwürdige Substanz erhalten. Wird die aus Rohrzucker in üblicher Weise erhaltene, mehrmals destillirte, zwischen 238—241° siedende Säure mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnt und mit möglichst reinem Stickstofftrioxyd behandelt, so fällt nach einigen Minuten ein schneeweisses, amorphes Pulver nieder; dasselbe ist in der Kälte in allen indifferenten Lösungsmitteln gar nicht, in heissem Alkohol nur unter vollständiger Zersetzung löslich, und musste daher ohne weiteres analysirt werden. Die von Lävulinsäure verschiedenster Darstellung herstammenden Producte erwiesen sich hierbei stets von derselben Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{11}$ , d. i. empirisch als eine Verbindung zweier Moleküle Diisonitrosolävulinsäure  $\text{CH}_3\text{CO.CNOH.CNOH.CO.OH}$  mit einem Moleküle Wasser:

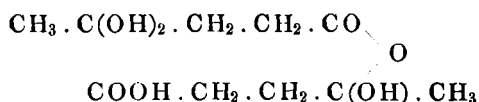
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_{11}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32.8	32.8	—	33.1 pCt.
H	3.8	3.7	—	3.9 „
N	15.3	—	15.2	— „

Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man diesen in seinen physikalischen Eigenschaften an den Dinitrososuccinylbernsteinäther Ebert's erinnernden Körper auffasst als

Esteranhydrid des Diisonitrosolävulinsäurehydrates:



Hierfür sprechen auch die eigenartigen Umstände, unter welchen diese Verbindung erhalten wird. Zunächst entsteht dieselbe nur aus der mehrfach destillirten, zwischen 238—241° übergehenden, hellgelb-gefärbten »Lävulinsäure«, und auch dann nur in einigermaassen erheblicher Menge, wenn man die Säure sofort nach der Destillation verarbeitet. So erhielten wir günstigsten Falles bis zu 10 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmateriales an Nitrosokörper, während Proben derselben Partie nach 2 Tagen nur noch etwa 5 pCt., nach mehrtägigem Stehen überhaupt nichts mehr ergaben. Schliesslich wurde auch constatirt, dass reine, krystallisirte Lävulinsäure — wie sich dieselbe übrigens unter Umgehung der umständlichen Reinigung durch das Kalksalz einfacher durch starkes Abkühlen der zwischen 230—245° siedenden Fraction und Abpressen der erstarrten Partie am Thonteller gewinnen liess — nicht eine Spur des festen Nitrosokörpers lieferte, vielmehr der Hauptsache nach unverändert blieb. Alles dies beweist, dass die Bildung desselben überhaupt nicht durch die Anwesenheit der Lävulinsäure als solcher, sondern wahrscheinlich durch die eines Esteranhydrides:



veranlasst wird. Und wenn nach den schönen Untersuchungen von Wolff<sup>1)</sup> beim Erhitzen der Lävulinsäure nicht nur Angelikalaktone, sondern auch noch untergeordnetere Nebenproducte gebildet werden, so kann unter ihnen sehr wohl auch jenes Esteranhydrid oder ein demselben sehr ähnlicher Körper als die Muttersubstanz des Isonitrosokörpers enthalten sein, und beim Stehen durch Wasseraufnahme langsam in die Säure zurückverwandelt werden. Vielleicht dürften auch die besagten Laktone, oder die Acetyl-Pseudolävulinsäure von Bredt<sup>2)</sup> diese oder eine ähnliche Verbindung in besserer Ausbeute liefern.

Derivate dieser Substanz lassen sich nur schwierig darstellen. Dieselbe zersetzt sich langsam schon an feuchter Luft, rasch bei 100° unter heftiger Gasentwicklung, explosionsartig beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure. Beim gelinden Erwärmen wird sie durch Ammoniak allmählich, leichter durch Natron, am besten durch alkoholisches Natron in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit giebt durch ihre stark reducirenden Eigenschaften die Anwesenheit von Hydroxylamin zu erkennen; genau neutralisirt, giebt sie einzig mit concentrirtem Silbernitrat in der Kälte ein weisses Silbersalz, welches sich durch gelindestes Erwärmen schwärzt; rasch abfiltrirt und in wenig Wasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

gelöst, krystallisirt es über Schwefelsäure langsam in blumenkohlartigen, aus feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, ist vollständig stickstofffrei und könnte der Analyse nach vielleicht Silberacetat sein, wenn nicht, abgesehen von den anderen Eigenschaften, die Abwesenheit selbst von Spuren von Essigsäure (wie auch von Kohlensäure und Oxalsäure) hätte constatirt werden können. Am wahrscheinlichsten ist die Formel  $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$ , auf welche die verschiedenen, jedesmal mit frisch dargestelltem Material ausgeführten Analysen in Hinsicht auf die Zersetzlichkeit des Salzes genügend stimmen:

Ber. für $C_{10}H_7Ag_5O_{12}$		Gefunden	
		I.	II.
C	14.0	14.5	14.7 pCt.
H	0.8	1.4	1.5 „
Ag	62.9	62.4	62.8 „

Selbstverständlich muss die Entscheidung über die Formel und Constitution durch nähere Untersuchung der zugehörigen Säure, welche bisher nur in wenig einladender Form erhalten wurde, getroffen werden.

Wir haben bereits begonnen, die Einwirkung des Natrium auch auf höher moleculare Fettsäureäther zu studiren, besonders die enorm heftige Reaction bei Anwendung von Isobuttersäureäther, werden uns aber mit Rücksicht auf die inzwischen publicirten, viel umfassenderen Arbeiten des Hrn. W. Wislicenus auf dieses kleine Gebiet beschränken.

Zürich, im April 1887.

## 278. E. Lang: Ueber Spaltungen des Acetmalonsäureäthers und seiner Homologen.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Verschiedene Versuche zu neuen Synthesen des Acetessigäthers, welche zugleich die Gewinnung der noch nicht bekannten echten Homologen  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$  gestatten sollten, haben bisher zu so wenig günstigen Resultaten geführt, dass eingehendere Mittheilungen über die versuchte Zusammenfügung derartiger Moleküle aus zwei verschiedenen Componenten vorläufig unterbleiben sollen; indessen mögen einige Beobachtungen, welche umgekehrt bei Versuchen gemacht wurden, durch Spaltungen zu Körpern der Acetessigäthergruppe zu gelangen, aus Anlass einer jüngst erschienenen Notiz des Hrn. Bergreen<sup>1)</sup> schon jetzt zur Kenntniss gebracht werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 531.