

321. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Additionsvorgänge bei den Natriumderivaten von Formyl- und Acetessigestern und Nitroäthanen.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Nach der Auffassung, die ich¹⁾ den bei den Synthesen vermittelst Natriumacetessigester und verwandten Substanzen stattfindenden Vorgängen gegeben habe, war es vorauszusehen, dass Addition bedeutend schwieriger bei den Natriumderivaten von Formylessig- und Formylpropionester, als bei Natriumacetessigester vor sich gehen würde, und in der That sind bei diesen Natriumformylproducten bisher nur Substitutionsprozesse beobachtet worden. Dass aber durch geeignete Wahl der einwirkenden Substanzen auch Additionsvorgänge unter Bildung von C-Derivaten stattfinden können, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Durch Stehen einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester und Resorcin bildet sich Methylumbelliferon²⁾, und in ganz analoger Weise entsteht Umbelliferon aus Natriumformylessigester und Resorcin, sowie ein neues, bei 217—219° schmelzendes Methylumbelliferon bei der Anwendung von Natriumformylpropionester. Phenylisocyanat wirkt leicht auf Natriumacetessigester ein³⁾ unter Bildung des Natriumderivats des bei 57° schmelzenden sauren Anilids des Acetylmalonesters. Dass dieses Additionsproduct kein Urethanderivat ist, wurde durch Verseifung desselben und Ueberführung, zunächst in Malonianilicäure, dann in Acetanilid, bewiesen. Analog dieser Synthese gewinnt man aus Phenylisocyanat und Natriumformylessigester das Additionsproduct: $\text{CHO} \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, welches bei 51—52° schmilzt. Behandelt man dasselbe mit Phenylhydrazinacetat, so geht es in das entsprechende, bei 136—137° schmelzende Hydrazon über⁴⁾.

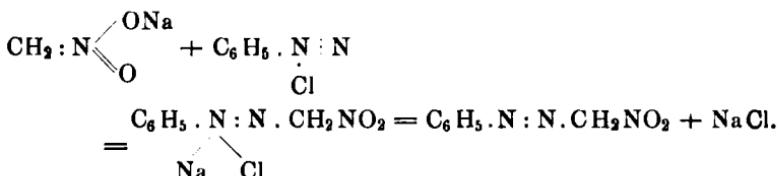
Bei der Einwirkung von $\text{CHONa} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ geht zunächst das Natrium an den Sauerstoff des ungesättigten Carbonyls im Isocyanat über, und die dadurch frei werdenden Kohlen-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 37, 473; 45, 580; 46, 189.

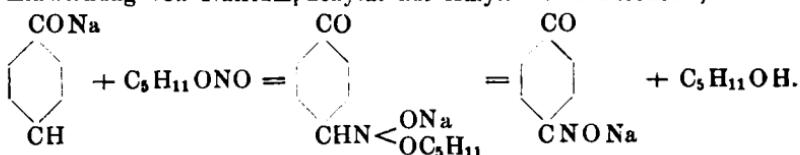
²⁾ Journ. prakt. Chem. 35, 454. ³⁾ Journ. prakt. Chem. 35, 451.

⁴⁾ Aus Natriumoxymethylenkampher und Phenylisocyanat entsteht in der Kälte ein in schönen Prismen krystallisirendes Additionsproduct, das ein C-Derivat zu sein scheint. Ich habe früher (Journ. prakt. Chem. 42, 22) darauf hingewiesen, dass Phenylisocyanat in der Hitze auf Ketonderivate wie Acetessigester einwirken könnte, indem es zunächst die Umlagerung derselben in die Carbinolform veranlasst. Durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit Acetessigester auf 140° und mit Formylpropionester auf 100° entstehen in der That hochsiedende Flüssigkeiten, die wahrscheinlich O-Derivate darstellen.

stoffaffinitäten, $\text{CHO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCONa}$, vereinigen sich unter Kohlenstoffbindung. Der Grund dieser und ähnlicher Reactionen ist in der Bildung von Additionsproducten, worin das Natrium vollständiger neutralisiert wird, zu suchen, und ähnliche Vorgänge kommen keineswegs selten vor, obwohl man in den meisten Fällen denselben eine andere Auffassung gegeben hat. So ist z. B. die Bildung von Nitromethanazobenzol kein Substitutionsprocess, sondern sie besteht in der Addition von Natrium zu dem negativsten der ungesättigten Stickstoffe des Diazosalzes, wodurch eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffaffinität frei werden, die sich gegenseitig sättigen. In dem das Additionsproduct unter Bildung von Natriumchlorid zerfällt, wird das Natrium neutralisiert:



Als ein Beispiel einer Art von Reactionen, die vom gewöhnlichen Standpunkte aus wohl geradezu unverständlich sind, ist die Einwirkung von Natriumphenylat auf Amylnitrit anzusehen¹⁾:



Bei dieser Reaction ist hervorzuheben, dass Benzolderivate durch die sogen. doppelte Bindung der Parastellung charakterisiert sind, und das Natrium im Natriumnitrosophenol vollkommen neutralisiert wird als im Natriumphenylat. Der Austritt von Amylalkohol liegt einerseits in der dadurch bedingten grösseren Neutralisierung des Natriums, andererseits in der geringen Fähigkeit von Stickstoff, mit zwei substituierten Hydroxylen in Verbindung zu bleiben²⁾.

¹⁾ Walker, diese Berichte 17, 1884.

²⁾ Es scheint mir, dass bei allen »Substitutionen«, wobei ein sauerstoffhaltiges Radical an die Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff tritt, eine Additionserscheinung vorliegt. Bei diesen Reactionen handelt es sich um die Addition von einem lockeren Wasserstoffe an ungesättigten Sauerstoff, und die dadurch frei werdenden Affinitäten der beiden Moleküle sättigen sich. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol ist von diesem Standpunkt folgendermaassen aufzufassen:



In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung habe ich gefunden, dass Nitrobenzol bei der Behandlung eines Gemisches von Aethylnitrat und Benzol mit Aluminiumchlorid gebildet wird.

Die Synthesen von C-Derivaten aus Natriumnitroäthanen lassen sich voraussehen, wenn man die angegebenen Bedingungen erfüllt und der zu addirende Kohlenstoff einen nicht zu stark negativen Charakter besitzt. Lässt man das weisse Natriumnitromethan mit Phenylisocyanat unter Aether stehen, so wird es allmählich in ein gelbes Salz verwandelt, welches, mit Säuren behandelt, das bei $138 - 139^{\circ}$ schmelzende Anilid der Nitroessigsäure liefert. Ferner addiren sich die Natriumnitroäthane analog dem Natriumacetessigester zu Δ^{a^3} -Fettester, unter Bildung von C-Derivaten. So entsteht aus Natriumnitroäthan und Fumaräthylester das in Aether ziemlich lösliche Natriumderivat des Additionsproducts, welches in Wasser gelöst und angesäuert ein unter Zersetzung hochsiedendes Öl von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO_6$ liefert. Auch Acetylendicarbonester zeigt ein ähnliches Verhalten gegen die Natriumnitroäthane, nur geht mit diesem Ester die Addition noch leichter vor sich¹⁾.

Die folgenden Betrachtungen werden vielleicht dazu beitragen, um die complicirten Verhältnisse aufzuklären, die sich bei der Ersetzung von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Metall oder durch negative Radicale entwickeln. Ersetzt man z. B. im Nitromethan einen der Wasserstoffe durch Natrium, so ist die zunächst entstehende Verbindung labil, weil einerseits Natrium, im Vergleich zum Wasserstoff, eine geringe Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzt, und anderseits, weil es eine weit grösere Affinität zum Sauerstoff hat als Wasserstoff. Es geht das Natrium daher zum Sauerstoff über, unter Entstehung von unvollständiger Sättigung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff²⁾. Beim Rückersatz des Natriums durch Wasserstoff findet eine Affinitätsveränderung statt, die jetzt relativ zu Gunsten des

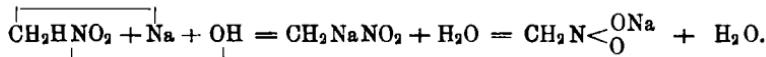
¹⁾ Auch Säureester, wie Ameisen- und Oxaläthylester, wirken allmählich in der Kälte auf Natriumnitromethan ein unter Bildung von schwer flüchtigen, sauren Oelen. Es ist indessen zweifelhaft, ob C-Derivate hierbei entstehen, obwohl das Product aus Ameisenester, mit Kali neutralisiert und mit Diazo-benzolchlorid behandelt, einen schönen, bei $174 - 176^{\circ}$ schmelzenden Körper liefert, welcher ein Azoderivat zu sein scheint.

²⁾ Die Auffassung der Constitution von Natriumnitromethan als $CH_2N<O Na$ röhrt von mir her (Journ. prakt. Chem. 37, 507 (1888)). An dieser Stelle findet man auch eine Erklärung, warum das Natriumderivat mit Alkyljodiden nicht C-Derivate giebt, dieselbe ist aber später von J. U. Nef (Ann. 270, 331 (1892), 280, 263) in Beschlag genommen. Es ist jedenfalls sehr befremdend, wie dieser Chemiker, indem er meine Ansichten auf diesem Gebiet für hinfällig erklärt, doch von Zeit zu Zeit keinen Anstand nimmt, die wesentlichsten Antheile derselben als von ihm herrührend mitzutheilen (vgl. hierzu Claisen, Ann. 291, 44, Fussnote). In Betreff der Einwirkung von Natrium auf Nitromethan habe ich mich überzeugt, dass die Bildung von Natriumnitromethan in Gegenwart von Benzol bei möglichster

Kohlenstoffs ausfällt, wodurch in Verbindung mit der latenten Energie des ungesättigten Kohlenstoffs und Stickstoffs eine Umlagerung aus der ungesättigten zu der gesättigten Constitution veranlasst wird. Dass ein negatives organisches Radical einen ähnlichen Einfluss wie das positive Natrium ausüben muss, ersieht man aus folgendem Beispiel. Ersetzt man einen der Methylenwasserstoffe des Acetessigesters durch Acetyl, so muss der lockernde Einfluss desselben sich hauptsächlich auf die dazu in der α -Stellung befindlichen Atome erstrecken, und es wird daher die Verwandtschaft von α -Kohlenstoff zum α -Wasserstoff verhältnissmässig weit mehr vermindert, als die des β -Acetyl-sauerstoffs zum α -Wasserstoff. Man kann sich leicht vorstellen, dass beim Ansammeln von negativen Radicalen um Kohlenstoff und Wasserstoff die Affinität derselben zu einander zuletzt derartig vermindert, die vom β -Sauerstoff zum Wasserstoff gleichzeitig derartig vermehrt wird, dass die durch Wanderung vom α -Wasserstoff zum β -Sauerstoff, unter unvollständiger Sättigung der entsprechenden Kohlenstoffe, entstehende Verbindung einen stabileren Körper darstellt, und dass man

Fernhaltung von Feuchtigkeit vor sich geht, so dass in diesem Fall die directe Ersetzung von Wasserstoff durch Natrium als erstes Stadium der Reaction angesehen werden muss.

Bei der Bildung von Natriumderivaten des Acetessigesters und verwandter Körper vermittelst Natriumäthylats oder Natriumhydrats habe ich früher (Journ. prakt. Chem. 37, 486 und 496 (1888)) darauf hingewiesen, dass sie durch Addition der letztgenannten Körper an Carbonyl und darauffolgende Abspaltung von Alkohol resp. Wasser erfolgen können. Der folgende Satz sagt wohl alles aus, was man selbst heute über diesen Gegenstand weiss: »Ob nun bei der Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat auf Acetessigester zuerst eine Addition oder sogleich die Ersetzung eines Methylenwasserstoffs vor sich geht, lässt sich bei unseren jetzigen Kenntnissen nicht entscheiden, und in Betreff des Endresultats ist es überhaupt gleichgültig« (das. S. 486). Nef hat sich der Additions erklä rung angeschlossen, dagegen hat H. Goldschmidt (diese Berichte 23, 253) bei der Anwendung von wässrigen Alkalien angenommen, es seien »die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlasst«. Mir scheint es, dass mit dieser Annahme durchaus nichts gewonnen wird, und wenn es sich wirklich um Ionenwirkung handeln sollte, die einfachste aller Annahmen die wäre, dass die Wirkungsweise des Metalls als Ion gleich demselben im freien Zustande ist. Die Einwirkung von wässrigem Natriumhydrat auf Nitromethan nach dieser Auffassung ist folgendermaassen darzustellen:



In jedem Fall ist diese Annahme von Goldschmidt nur bei einer beschränkten Anzahl von organischen Reactionen anwendbar, und dieselbe ist, was Goldschmidt nicht erwähnt, eine Abänderung von einem Theil einer Hypothese, die ich vor ihm in allgemeinster Weise aufgefasst und durchgeführt habe.

auf diese Weise zu Verbindungen gelangen könne, deren Existenz als ein Carbinol- oder Ketonderivat von sehr schwachen Einflüssen, sowie von Temperaturänderungen abhängig sein werde¹⁾.

Namentlich durch die schöne Untersuchung von Claisen²⁾ über Formylcampher veranlasst, hat man angenommen, dass ein solcher Zustand der Labilität schon durch den Einfluss von Formyl und Carbäthoxyl oder Camphyl bedingt wird, und dass diese Gruppierung den Uebergang von der Formyl- in die stabilere Oxymethylenform hervorruft. Es scheint mir indessen, dass die vorliegenden Thatsachen weit besser mit dem Vorhandensein von Formyl als von Oxymethylen in diesen Verbindungen übereinstimmen, und zwar aus folgenden Gründen. Bei der Annahme der Formylconstitution für »Oxymethylen-campher« verschwindet erstens die Anomalie, dass dem Körper ein höherer Siedepunkt als den *O*-Methyl- und *O*-Aethylderivaten desselben³⁾ zukommt, zweitens die theoretisch kaum annehmbare leichte Substituierbarkeit eines an ungesättigten Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls und drittens die ebenfalls unverständliche grosse Austauschfähigkeit eines solchen Hydroxyls im Vergleich zu der relativen Stabilität seiner *O*-Alkylderivate. Die Bildung von *O*-Acetaten aus Formylpropionester und Formylcampher ist offenbar nur eine Folge des bekannten Verhaltens von Aldehyden gegen Essigsäureanhydrid, verbunden mit dem Vorhandensein eines sehr lockeren α -Wasserstoffs; das gleiche Verhalten zeigen übrigens auch wahre Ketonsäuren und deren Ester, wenn die Additionsfähigkeit des Ketoncarbonyls durch Anhäufung von negativen Einflüssen erhöht wird, wie bei Oxalessigäure und deren Ester oder bei Lävulinsäure⁴⁾ bewiesen worden ist. Auch die Entstehung von *O*-Alkylderivaten aus Natriummethylencampher kann jetzt nicht mehr als eine Stütze für die Oxymethylenauffassung des Formylcampfers gelten, da man jetzt weiss, dass ähnliche Natriumoxymethylenderivate je nach dem einwirkenden Reagenz Sauerstoff- oder Kohlenstoffderivate liefern, sowie dass sogar Natriumacetessigester sich in gleicher Weise verhält. Es kann sich hier nur um die relative Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenstoffe handeln. Mit der Annahme, dass die ursprünglichen Verbindungen wahre Formylderivate sind, und dass sie beim Einführen von Natrium in Natriumoxymethylenderivate übergehen, lassen sich die sämmtlichen

¹⁾ Klason (Journ. prakt. Chem. 33, 129; 36, 64) hat schon vor Jahren bewiesen, dass man im Rhodanwasserstoff eine solche labile Verbindung kennt (vgl. dazu Michael, das. 42, 23).

²⁾ Ann. d. Chem. 281, 306 und 314.

³⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 281, 367.

⁴⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. 37, 481; 46, 204.

Reactionen und Eigenschaften dieser Körperklasse in Uebereinstimmung bringen, während die Durchführung der Claisen'schen Auffassung zu unlösbarer Schwierigkeiten führt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

322. G. Ciamician und P. Silber: Ueber ein neues Apiol.
(Eingegangen am 3. Juli.)

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der bekannten Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der wir auch an dieser Stelle noch unsern verbindlichen Dank zu erstatten uns erlauben, hatten wir diesen Winter Gelegenheit, die höhere Fraction eines Dillöls, die nach den Mittheilungen des erwähnten Hauses ungefähr 30 pCt. des Gesammtdestillates betrug und aus ostindischem Samen gewonnen war, zu untersuchen.

Das von uns in Arbeit genommene Product war eine ölige, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit (320 g) von intensivem Kümmelgeruch. Um die darin enthaltenen Substanzen zu trennen, unterwarfen wir das ganze Product einer fractionirten Destillation im Vacuum, und es gelang uns unschwer, sogleich in genügender Reinheit den Hauptbestandtheil, der ungefähr zwei Drittel der ganzen Menge ausmachte, daraus zu isoliren.

Die unter 11 mm Druck ausgeführte Destillation ergab uns folgende einzelnen Fractionen:

Fraction 1 : aufgefangen	—120° :	90 g	: von intensivem Kümmelgeruch
» 2 : »	120—140° :	32 »	{ von weniger starkem Geruch
» 3 : »	140—160° :	18 «	
» 4 : »	160—162° :	180 «	: fast geruchlos.

Die in der ersten Fraction enthaltenen Substanzen wurden von uns nicht weiter untersucht; die beiden Mittelfractionen enthielten noch in grosser Menge den Hauptbestandtheil des ganzen von uns untersuchten Oels, der sich in der vierten Fraction schon nahezu rein vorfand.

Letztere bestand, wie wir hier gleich bemerken möchten, fast ausschliesslich aus einem neuen Apiol, das wie das gewöhnliche, von uns seiner Zeit eingehend untersuchte Apiol in zwei isomeren Formen, der Allyl- und Propenylform, bestehen kann. Wie wir weiter unten auseinandersetzen werden, leitet sich ersteres ebenfalls von einem vierwerthigen Phenol, das wir Apionol¹⁾ nennen, ab und

¹⁾ Diese Berichte 22, 2482.