

227. M. Conrad und R. Gast: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 21. Mai.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über einige Derivate des Monobromdimethylacetessigesters¹⁾ wurden Versuche angestellt, den Wasserstoff der Acetylgruppe von dialkylsubstituirten Acetessigestern durch verschiedene Radicale zu ersetzen. Wir werden alsbald in der Lage sein, über Amido-Cyan- und Oxaldimethyl-Acetessigester zu berichten. Zunächst wollen wir hier die bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester gewonnenen Resultate niederlegen.

Bekanntlich findet die Synthese von Acetessigester, Benzoylessigester, Oxalessigester, von 1.3-Diketonen u. s. w. stets unter Abspaltung von Alkohol beziehungsweise unter Bildung von Natriumäthylat statt. Da reines Aethylacetat gegen metallisches Natrium ziemlich indifferent ist, die hiermit erzielten Synthesen aber ebenso gut oder noch besser mit Natriumäthylat als mit Natrium sich ausführen lassen, so kam man zu der Auffassung, dass die Wirkung des Natriums überhaupt nur eine mittelbare sei, insofern nämlich aus als Verunreinigung schon vorhandenem oder durch eine dem Metalle anhaftende Feuchtigkeit gebildetem Alkohol vorerst Natriumäthylat entsteht. Nef²⁾ geht sogar so weit, dass er behauptet, auch Malonsäureester werde von Natrium nur deshalb angegriffen, weil Aethylalkohol ihn verunreinigt oder weil dieser sich bei der Reaction bildet. Es wäre aber mit der Darstellung reiner Präparate doch schlecht bestellt, wenn der so constant bei 197—198° siedende Malonsäureester sich nicht frei von dem um 120° niedriger siedenden Alkohol erhalten liesse. Dass der mit Chlorsilicium angeblich gereinigte Ester nach Nef mit Natrium nicht reagirt, braucht man nicht auf die Entfernung der letzten Spuren von Alkohol zurückzuführen, sondern es ist vielmehr zu vermuthen, dass der Ester bei der Behandlung mit Chlorsilicium durch etwas Chlorwasserstoff verunreinigt wird, und dass hierdurch das blanke Metall sich mit einer dünnen Schicht Chlornatrium überzieht und so mehr oder weniger indifferent sich verhält. In der That wirkt Natrium auf Malonsäureester, in welchen einige Bläschen trocknen Chlorwasserstoffgases eingeleitet wurden, äusserst träge.

Mit Rücksicht auf die zahlreichen Betrachtungen, welche J. und W. Wislicenus, von Baeyer, Claisen, Michael, Nef u. A. über die Entstehung des Acetessigesters und ähnlicher Körper angestellt haben, suchte der Eine von uns seit längerer Zeit nach einer Reaction, bei der zwei Ester ohne Abspaltung von Alkohol zusammen-

¹⁾ Diese Berichte 30, 856, 864.

²⁾ Ann. d. Chem. 266, 113.

treten. Es gelang dies, als er Dimethylacetessigester mit Natrium behandelte.

Die Frage, ob die Dialkylacetessigester mit Natrium reagiren, hat bisher keine experimentelle Beantwortung gefunden, wahrscheinlich deshalb, weil J. Wislicenus in seiner grundlegenden Arbeit über die Acetessigestersynthesen¹⁾ angiebt, dass reiner Diäthylacetessigester weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im erhitzten Wasserbade von Natrium angegriffen wird.

Dimethylacetessigester, dessen Reinheit durch den Siedepunkt und durch das Ausbleiben jeglicher Färbung mit Eisenchlorid geprüft wurde, reagirt bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach Verlauf mehrerer Stunden nicht mit Natrium. Erhitzt man aber auf 95—100°, so löst sich das Metall auf, und bei 115—125° verläuft die Reaction unter Wasserstoffentwicklung ziemlich rasch. Wir schlugen daher folgendes Verfahren ein. 86 g Dimethylacetessigester wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Oelbad auf 110—120° erhitzt und hierzu allmählich 6.9 g Natrium eingetragen. Nach 2 Stunden war noch eine kleine Quantität (0.6 g) Metall, die wir mit dem Spatel herausnahmen, unverbraucht. Die eine feste weisse Natriumverbindung enthaltende Reaktionsmasse wurde mit der nöthigen Säuremenge neutralisirt, mit Wasser geschieden, und der in der ätherischen Schicht befindliche Theil der fractionirten Destillation unterworfen. Von der unter 100° siedenden Menge (etwa 24 g) erkannten wir die hauptsächlich zwischen 90—92° übergehende, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit als

Isobuttersäuremethylester.

0.0893 g Sbst.: 0.1917 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.78, H 9.88.

Gef. » 58.56, » 9.89.

Etwa 30 g gingen zwischen 220—240° über. Bei wiederholter Destillation siedete die Hauptmenge zwischen 228—232°.

0.1125 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0751 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.04, H 7.57.

Gef. » 57.85, » 7.47.

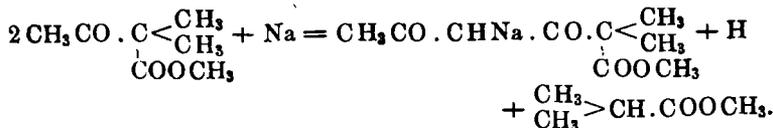
Dieser neue Körper stellt eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, besitzt eine schwach saure Reaction und ist mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. in jedem Verhältniss mischbar. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth. Die so charakterisirte Verbindung ist demnach als γ -Acetyldimethylacetessigester oder als 2.2-Dimethyl-3.5-hexandionsäuremethylester aufzufassen. Collie²⁾ hat der aus Dehydracetsäure gewonnenen Ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 192.

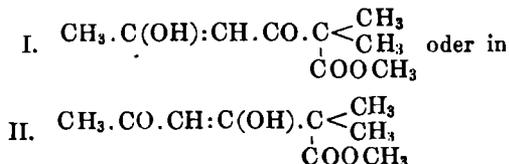
²⁾ Diese Berichte 24, R. 857.

bindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ den Namen Triacetsäure zuertheilt; folglich kann der vorliegende Körper auch als α -Dimethyltriacetsäureester bezeichnet werden.

Seine Entstehung drückt folgende Gleichung aus:



Dabei ist wie beim Acetessigester eine Umlagerung in



nicht ausgeschlossen. Letztere Formel II ist aus später zu erörternden Gründen jedoch nur wenig wahrscheinlich.

Natrium- γ -acetyldimethylacetessigester schlägt sich als weisse krystallinische Substanz nieder, wenn man den reinen Ester mit einer ätherisch-methylalkoholischen Natriummethylatlösung schüttelt.

0.3234 g Sbst.: 0.1152 g Na_2SO_4 .

$\text{NaC}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$. Ber. Na 11.08.

Gef. » 11.55.

Das Natrium durch organische Reste z. B. mittels Methyljodid oder Monochloressigester zu ersetzen, gelingt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch im erhitzten Wasserbade.

Die Kupferverbindung bildet sich, wenn man den mit Petroläther vermischten Ester mit einer Kupferacetatlösung schüttelt. Der blauschwarze krystallinische Niederschlag ist nach dem Trocknen in Petroläther schwer, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester leicht löslich. Er schmilzt bei 109°.

0.1575 g Sbst.: 0.2869 g CO_2 , 0.0876 g H_2O .

0.1439 g Sbst.: 0.0262 g CuO .

$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4)_2$. Ber. C 49.81, H 6.04, Cu 14.63.

Gef. » 49.69, » 6.23, » 14.54.

Monoximverbindung. Wird die methylalkoholische Lösung des γ -Acetyldimethylacetessigesters mit den zur Erzeugung eines Di-oxims erforderlichen Quantitäten Natriumbicarbonat und Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Wasser am Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt und hernach der Alkohol verdunstet, so scheidet sich das Monoxim als farbloses Oel ab, das aber alsbald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Holzgeist gereinigt werden kann.

Der Schmelzpunkt des Productes liegt bei 115°.

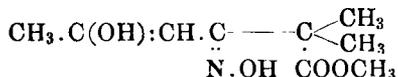
0.1275 g Subst.: 0.2490 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

0.2461 g Subst.: 15.4 ccm N (16°, 748 mm).

C₉H₁₅O₄N. Ber. C 53.69, H 7.52, N 6.98.

Gef. » 53.27, » 7.33, » 7.22.

Da es nicht gelang, eine Dioximverbindung darzustellen, so ist anzunehmen, dass der γ -Acetyldimethylacetessigester nur eine Carboxylgruppe enthält und das Oxim die Formel



besitzt.

Die Zersetzung des γ -Acetyldimethylacetessigesters durch verdünnte Salzsäure erfolgt im zugeschmolzenen Rohr nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines Oeles, das zwischen 160—170° siedet, mit Eisenchlorid sich tiefroth färbt und beim Schütteln mit Kupferacetat eine unlösliche Kupferverbindung liefert. Diese scheidet sich aus heisser methylalkoholischer Lösung in seidenglänzenden, blassblauen Nadeln ab und schmilzt glatt bei 171°. Die Analyse ergab die für das Kupfersalz des Acetylisobutyrylmethans stimmenden Zahlen.

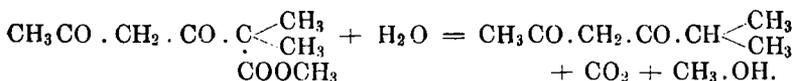
0.1330 g Subst.: 0.2587 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

0.1584 g Subst.: 0.0389 g CuO.

Cu(C₇H₁₁O₂)₂. Ber. C 52.90, H 6.98, Cu 19.97.

Gef. » 53.06, » 7.07, » 19.61.

Der γ -Acetyldimethylacetessigester spaltet sich also durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Acetylisobutyrylmethan und Kohlensäure:



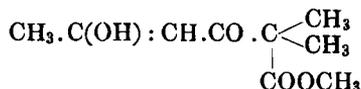
Auch beim Kochen mit Barytwasser tritt dieselbe Zersetzung ein. Versetzt man das ausgeschiedene Baryumsalz mit Salzsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und es scheidet sich ein Oel ab, welches wir wieder in das bei 171° sich schmelzende Kupfersalz überführen konnten.

Einwirkung von concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf γ -Acetyldimethylacetessigester.

Collie hat gezeigt¹⁾, dass das Lacton der Triacetsäure durch Ammoniak in ein Pyridinderivat, das $\alpha\gamma$ -Dihydroxy- α -picolin um-

¹⁾ Journ. chem. soc. 59, 617; 61, 721.

gewandelt wird. Demnach stand zu erwarten, dass auch der γ -Acetyl-dimethylacetessigester, falls er die der Triacetsäure entsprechende Constitution



besitzt, einer analogen Reaction fähig sei. Lässt man ein Gemisch von 10 g dieses Esters und 25 ccm concentrirter Ammoniakflüssigkeit erst mehrere Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen und erhitzt dann noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade, so erhält man nach dem Eindampfen, neben etwas Oel, eine weisse krystallinische Masse in befriedigender Ausbeute (6 g). Dieselbe scheidet sich aus der heissen Essigester- oder Benzol-Lösung beim Erkalten in Form compacter, farbloser, gut ausgebildeter, prismatischer Krystalle ab. Sie schmilzt glatt bei 140° , ist in Aether wenig, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser sowie in Alkohol leicht löslich.

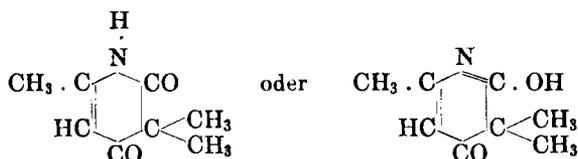
0.1080 g Subst.: 0.2471 g CO_2 , 0.0728 g H_2O .

0.2113 g Subst.: 16.9 ccm N (19.5° , 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 62.70, H 7.23, N 9.17.

Gef. » 62.41, » 7.54, » 9.14.

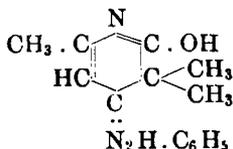
Diesem Producte dürfte eine der beiden Formeln:



zuerkannt werden, d. h. es ist das Lactam oder Lactim der 2.2-Dimethyl-3-keto-5-amino-4-hexensäure oder mit anderen Worten ein Trimethyldiketotetrahydropyridin, respective, da auch die Enolform zu berücksichtigen ist, ein Trimethyl- α -oxy- γ -ketodihydropyridin.

Für die Enolformel spricht der Umstand, dass auch bei grossem Ueberschuss von Phenylhydrazin nur eine Monophenylhydrazinverbindung dargestellt werden kann. Dieselbe bildet sich beim Erhitzen einer Lösung obigen Körpers in verdünntem Weingeist auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin und scheidet sich beim Er-

kalten in Form glänzender gelber Blättchen aus. Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons:



liegt bei 155°.

0.1178 g Subst.: 0.2968 g CO₂, 0.0768 g H₂O.

0.1549 g Subst.: 23.5 ccm N (18°, 750 mm).

C₁₄H₁₇N₃O. Ber. C 69.07, H 7.05, N 17.31.

Gef. » 68.73, » 7.30, » 17.39.

228. Albert Baur-Thurgau: Ueber Keton-Moschus.

(Eingegangen am 25. Mai.)

In den Jahren 1892/93 wurden mehrere deutsche und französische Patent-Anmeldungen bekannt, nach welchen künstlicher Moschus durch Nitriren gewisser Ketone erhalten werden sollte. Nach einer dieser Anmeldungen wurden solche Ketone erhalten durch trockne Destillation von toluylsaurem und valeriansaurem Calcium, oder aus Toluol resp. Xylol, Aluminiumchlorid und Valeriansäurechlorid. Nach einer andern Methode wurde Butyltoluol mit Benzoësäure-Anhydrid und Phosphor-pentoxyd behandelt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Ketone wurden einer passenden Nitriren unterworfen. Wie hierseitig angestellte Untersuchungen ergaben, liefern jedoch diese Ketone keine nach Moschus riechenden Producte. Die in das Xylol eingeführte Valerylgruppe ist nicht im Stande, die tertiäre Butylgruppe zu ersetzen, und das benzoylirte Butyltoluol giebt bei der Nitriren keine Moschusproducte.

Wenn man jedoch in das Butyltoluol oder Butylxylol die Acetylgruppe einführt, so erhält man Methylketone, welche bei der Nitriren stark nach Moschus riechende Producte geben. In gleicher Weise verhalten sich die Butyryl- und Valeryl-Ketone ¹⁾. Die Untersuchung hat, wie voraus zu sehen war, ergeben, dass diese Producte sich vom Trinitrobutyltoluol resp. Xylol in der Weise ableiten lassen, dass man eine Nitrogruppe durch eine der genannten Ketongruppen ersetzt.

¹⁾ (D. R. P. No. 87130) der Fabrique de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse.