

495. M. Conrad und R. Gast:

Ueber verschiedene Derivate des Diäthylacetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingeg. am 19. November, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

1. Der γ -Bromdiäthylacetessigester,

bildet ein farbloses Oel, welches zwischen $245-255^\circ$ unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Bromwasserstoff siedet. Die Darstellung desselben erfolgt in der Weise, dass man die berechnete Menge Brom in Diäthylacetessigester tropfenweise einfließen lässt.

2. Acetat des γ -Oxydiäthylacetessigesters (Acetat des 2.2-Diäthyl-3-butanon-4-olsäureäthylesters),

Der Bromdiäthylacetessigester liefert mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung nach 15—20-stündigem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler den Acetatester in befriedigender Ausbeute. Er scheidet sich aus der von Kaliumbromid abfiltrirten Lösung nach dem Verdunsten des Alkohols als farbloses Oel ab und siedet ohne Zersetzung hauptsächlich zwischen $255-265^\circ$. Das specifische Gewicht des Esters ist 1.058 bei 15° gegen Wasser von 15° .

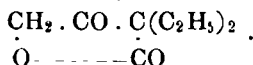
1. 0.1345 g Sbst.: 0.2922 g CO_2 , 0.0995 g H_2O .

2. 0.1127 g Sbst.: 0.2436 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 58.98, H 8.26.

Gef. » 59.26, 58.96, » 8.28, 8.44.

In analoger Weise wie das Acetat des γ -Oxydimethylacetessigesters zersetzt sich auch dieser Ester nach Verlauf eines Jahres in Aethylacetat und

3. das Lacton der γ -Oxydiäthylacetessigsäure,

Dieses bildet eine farblose Flüssigkeit, die zwischen $219-225^\circ$ siedet. Ganz reines Präparat zu erhalten, gelang uns nicht; immerhin beweisen die analytischen Resultate, dass das betreffende Lacton vorliegt.

1. 0.1105 g Sbst.: 0.2518 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

2. 0.1113 g Sbst.: 0.2535 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 61.51, H 7.75.

Gef. » 62.16, 62.13, » 8.44, 8.38.

Von einer eingehenden Untersuchung des Lactons wurde Abstand genommen.

4. β -Diäthyläpfelsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$.

Lässt man langsam zu schwach erwärmtem Acetatoxyacetyldiäthylessigester die äquimolekulare Menge Brom hinzutropfen, so erhält man ein öliges Monobromsubstitutionsproduct. Dieses wird durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Abscheidung eines schwer löslichen, krystallinischen Baryumsalzes. Hieraus gewinnt man durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Aether eine Säure, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisiren aus Essigester bei 117° schmilzt.

0.1338 g Subst.: 0.2466 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 50.50, H 7.42.

Gef. » 50.27, » 7.30.

Die vorliegende Substanz ist, wie durch Titiren mit einer $\frac{1}{2}$ -normalen Ammoniaklösung ermittelt werden konnte, eine zweibasische Säure. Durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat entstand ein schwerlösliches Silbersalz.

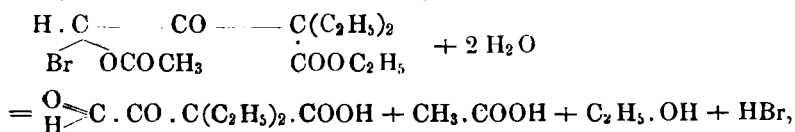
1. 0.1519 g Subst.: 0.1315 g CO_2 , 0.0415 g H_2O .

2. 0.2004 g Subst.: 0.1075 g Ag.

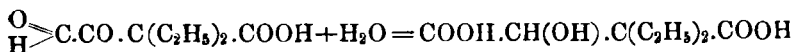
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ag}_2$. Ber. C 23.77, H 3.00, Ag 53.43.

Gef. » 23.61, » 3.06, » 53.64.

Es entstand also bei der Verseifung des Bromacetatoxyacetyldiäthylessigesters zunächst die Glyoxyldiäthylessigsäure,



die sich dann durch weitere Einwirkung von Barytwasser nach der Gleichung



in Diäthyläpfelsäure umwandelte.

5. β -Diäthyläthylidenmilchsäure (3-Aethyl-2-pentanol-säure), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Da der Bromacetatoxyacetyldiäthylessigester selbst nach mehrmonatlichem Stehen mit Wasser nicht die der Dimethylbutanonalsäure¹⁾ entsprechende Diäthylbutanonalsäure lieferte, so erhitzen wir ihn mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage am Rückflusskühler zum Kochen. Hierbei spaltete sich langsam Kohlensäure ab und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Bei nachheriger Destillation mit Wasserdämpfen ging eine geringe Menge eines ölförmigen Körpers über, der deutlich an den Geruch von Methylbutanal erinnerte.

¹⁾ Diese Berichte 30, 857.

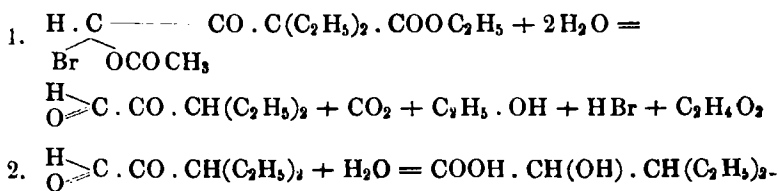
Der wässrige, schwefelsäurehaltige Rückstand wurde noch warm von dem damit vermengten, dunklen Oel durch Filtriren getrennt und dann mit Aether extrahirt. Es liess sich eine krystallinische, glatt bei 82° schmelzende Säure ausschütteln.

0.1087 g Subst.: 0.2270 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.49, H 9.66.

Gef. » 56.97, » 9.70.

Die vorliegende Säure kann nichts anderes als Diäthylmilchsäure sein. Ihre Entstehung versinnlichen folgende Gleichungen:



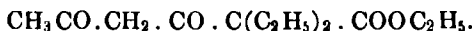
Diäthylmilchsäures Silber, durch Fällung einer concentrirten Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat erhalten, bildet glänzend-weiße, prismatische Krystalle, die ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

0.1752 g Subst.: 0.2117 g CO₂, 0.0826 g H₂O, 0.0750 g Ag.

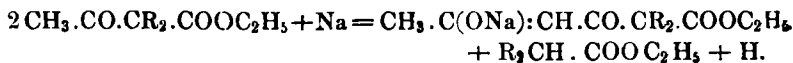
C₇H₁₃O₃Ag. Ber. C 33.20, H 5.18, Ag 42.65.

Gef. » 32.96, » 5.28, » 42.81.

6. γ-Acetyldiäthylacetessigester,



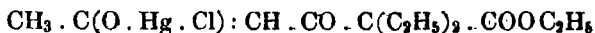
Vor Kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester, neben Isobuttersäureester, die Natriumverbindung des γ-Acetyldimethylacetessigesters entsteht. Die nachfolgende Untersuchung beweist, dass die Reaction nicht auf diesen einen Fall sich beschränkt, sondern auch auf andere dialkyl-substituirte Acetessigester Anwendung finden kann nach der allgemeinen Gleichung:



Erhitzt man 15 g Diäthylacetessigester mit 0.6 g Natrium im Oelbad auf 140–150°, so befindet sich nach Verlauf einer Stunde alles Metall in Lösung. Da die Natriumverbindung nur schwierig zu fassen war, die Kupferverbindung nicht krystallisiren wollte, der freie Ester selbst aber bei der Destillation starke Zersetzung zeigte, so mussten wir darauf bedacht sein, denselben in irgend einer anderen Form rein abzuschcheiden. Dies gelang uns, als wir die bei der Einwirkung des Natriums entstandene Reaktionsmasse mit einer wässri-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1339.

gen Lösung von 7 g Quecksilberchlorid und etwas Aether versetzt engut durch einander schüttelten und ein bis zwei Tage damit in Berührung liessen. Wir erhielten dadurch eine weisse, krystallinische Quecksilberverbindung, die in siedendem Essigester leicht löslich ist und beim Erkalten sich rasch wieder abscheidet. Die getrocknete und gereinigte Substanz schmilzt glatt bei 152°. Nimmt man an, dass das Quecksilber an Sauerstoff gebunden ist, so kommt der Verbindung die Formel



zu.

1. 0.1644 g Sbst.: 0.1856 g CO₂, 0.0620 H₂O.

2. 0.3500 g Sbst.: 0.1734 g Hg S.

3. 0.5650 g Sbst.: 0.1585 g Ag Cl.

C₁₂H₁₉O₄HgCl. Ber. C 31.11, H 4.14, Hg 43.28, Cl. 7.66.

Gef. » 30.80, » 4.22, » 42.71, » 6.94.

Der γ -Acetyldiäthylacetessigester, der nach der neueren Nomenclatur als 2.2-Diäthyl-3.5-hexandionsäureäthylester oder nach Collie's Vorschlag als α -Diäthyltriacetsäureester zu bezeichnen ist, kann aus der Quecksilberverbindung durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffwasser und Extrahiren mit Aether leicht isolirt werden.

0.1090 g Sbst.: 0.2503 g CO₂, 0.0863 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.12, H 8.84.

Gef. » 62.64, » 8.86.

Der Ester stellt ein schwach gelbgefärbtes Oel dar; er reagirt schwach sauer, seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Während aus dem γ -Acetyldiäthylacetessigester und Diäthyl-essigester enthaltenden ursprünglichen Reaktionsgemisch die Kupferverbindung nicht krystallinisch zu erhalten war, scheidet sie sich durch Schütteln von reinem Ester mit Kupferacetat alsbald als feste, graublau gefärbte Masse ab. Sie ist in Essigester, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich und wird am besten aus siedendem Petroläther umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 82° und ist bei höherer Temperatur etwas flüchtig.

0.1163 g Sbst.: 0.2380 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

(C₁₂H₁₉O₄)₂Cu. Ber. C 55.63, H 7.40.

Gef. » 55.82, » 7.51.