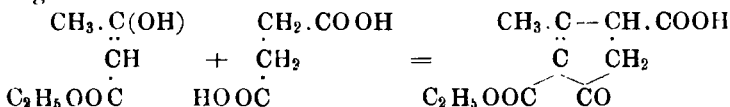


289. Hypolyt Trephillieff: Zur Frage nach der Structur der Methronsäure.

[Mittheil. aus dem Laborat. des Prof. Dr. J. Ossipoff, Universität Charkow.]

(Eingegangen am 14. April 1906.)

R. Fittig¹⁾ hat durch Condensation äquimolekularer Mengen von Acetessigester und bernsteinsäurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid eine neue, zweibasische Säure erhalten und diese Verbindung »Methronsäure« genannt. Die Bildung dieser Säure hat Fittig durch das Schema erläutert:



Er betrachtete also die Methronsäure als ein Ketopenten-Derivat; es ist ihm aber nicht gelungen, diese Annahme ganz sicherzustellen. Später hat Polonowsky²⁾ in dem Laboratorium von Hantzsch die Sylvancarbonessigsäure synthetisirt, die der Methronsäure so ähnlich ist, dass Polonowsky die beiden Säuren als Isomere betrachtete, wobei er zugleich nachwies, dass die Sylvancarbonessigsäure ein Furanderivat ist. Bei weiteren Untersuchungen von Hantzsch ist dann die Analogie der beiden Säuren schliesslich so offenbar geworden, dass Hantzsch und Fittig in einer gemeinschaftlichen Abhandlung³⁾ die Säuren für identisch erklärten. Jedoch meinte Fittig, dass Methronsäure und Pyrotritisäure, welch' Letztere sich aus der Methronsäure durch Kohlensäureabspaltung bilden kann, Ketopentenderivate seien. Bald darauf aber hat Knorr⁴⁾ nachgewiesen, dass Pyrotritisäure ein wirkliches Furanderivat ist. Da bisher nur in dieser indirecten Weise festgestellt war, dass die Methronsäure ebenfalls ein Furanderivat darstellt, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. J. Ossipoff die folgenden Versuche ausgeführt, um eventuell eine sichere Bestätigung dieser Auffassung zu gewinnen.

In seiner Abhandlung hat Fittig auch die Producte der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Methronsäuremonoäthylester und die Methronsäure selbst beschrieben und sie als Hydrazone bezeichnet. Später meinte Fittig jedoch selbst, dass die von ihm dargestellten Verbindungen keine Hydrazone, sondern Hydrazide seien⁵⁾. Um nun zu entscheiden, ob die Methronsäure und ihre Derivate Hydrazone bilden können, brachte ich den Methronsäurediäthylester mit Phenylhydrazin zusammen; es trat jedoch keine Umsetzung ein, obgleich verschiedene Reactionsbedingungen angewandt wurden (die ätherischen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 166. ²⁾ Ann. d. Chem. 246, 6.

³⁾ Diese Berichte 21, 3189 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte 22, 146—152 [1889]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 250, 188.

Lösungen, sowie die Lösungen in Eisessig und in 50-procentiger Essigsäure reagierten miteinander weder in der Kälte noch beim Erwärmen). Durch diese Thatsache ist bewiesen, dass die Methronsäure keine Carboxylgruppe enthält.

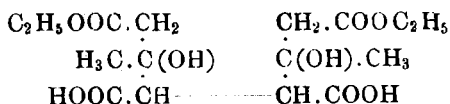
Wäre die Methronsäure ein Ketopentenderivat, so sollte sie, wie die übrigen Ketopentenderivate, bei der Oxydation mit Salpetersäure (neben anderen Producten) auch Bernsteinsäure liefern¹⁾. Ich fand aber, dass bei der Oxydation keine Bernsteinsäure entsteht, sondern nur Essig- und Oxal-Säure gebildet werden.

Wäre die Methronsäure ein Ketopentenderivat, so sollte sie ferner eine doppelte Bindung enthalten und demgemäss zwei Atome Brom aufnehmen. Dem gegenüber fand ich jedoch, dass die Methronsäure in wässriger Lösung vier Bromatome addirt. Bei der weiteren Bromzugabe zerfällt das Reactionsproduct dann unter Kohlensäureabspaltung.

Bei der Hydrolyse der Methronsäure entstehen Kohlensäure und Acetylaceton. Diese hydrolytische Zersetzung der Methronsäure tritt bei ca. 210° ein. Dieselben Resultate wurden von Polonowsky bei der Hydrolyse der Sylvancarbonessigsäure erhalten²⁾.

Weiter habe ich versucht, den Mechanismus der Methronsäurebildung nach der Reaction von Fittig zu erklären. Wie erwähnt, wandte Fittig bei seiner Synthese äquimolekulare Mengen Acetessigester, Natriumsalz der Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid an. Die Ausbeute an Methronsäure betrug ca. 30 pCt. der theoretischen Menge. Bei einer Untersuchung der Mutterlauge fand ich dann, dass mehr als 40 pCt. bernsteinsaures Natrium unverändert bleiben, während fast kein Acetessigester in der Mutterlauge vorhanden ist. Auf Grund dieser Beobachtung habe ich nunmehr bei meinen späteren Versuchen immer je zwei Moleküle Acetessigester und Essigsäureanhydrid auf ein Molekül bernsteinsaures Natrium einwirken lassen. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute an Methronsäure ca. 58 pCt. der theoretischen Menge, während sie bei Anwendung nur eines Mol. Gew. Essigsäureanhydrid nicht so befriedigend ist. So wurden bei einem speciellen Versuche 17 g Methronsäure erhalten, statt 50 g, die bei der Anwendung von zwei Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid entstehen sollten.

Da zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül des bernsteinsauren Natriums reagieren, ist anzunehmen, dass zuerst das Additionsproduct:

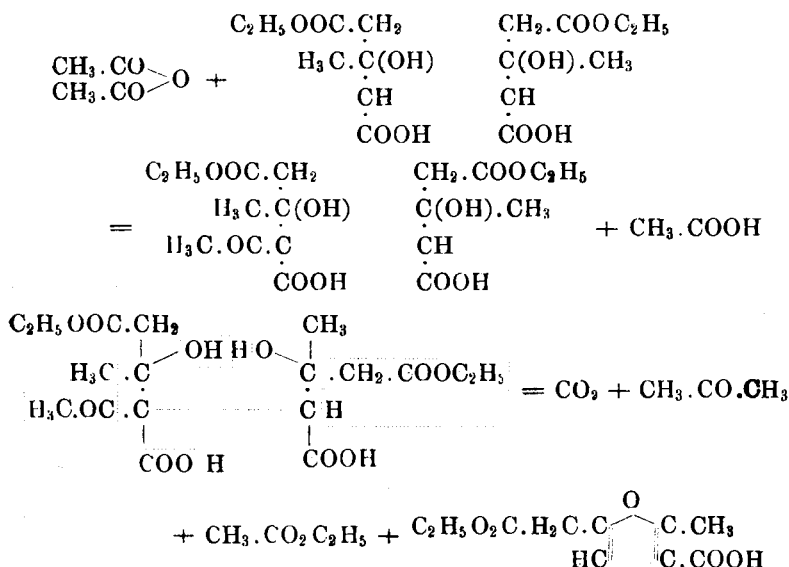


¹⁾ V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch, Band II, 28.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 24.

entsteht, das unter Abspaltung der entsprechenden Gruppen und Ringschliessung dann die Methronsäure liefert. Als Nebenproducte der Reaction habe ich immer Kohlensäureanhydrid, Essigsäureäthylester und unerwarteter Weise auch Aceton gefunden. Bezüglich der Bildung des Acetons möchte ich — allerdings nur mit allem Vorbehalt — folgende Vermuthung äussern:

Die neueren Untersuchungen von Fittig¹⁾ haben gelehrt, dass einige zweibasische Säuren bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids die Monoacetylderivate bilden, z. B. $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Da nun bei der Methronsäuresynthese zwei Moleküle Essigsäureanhydrid erforderlich sind, liegt die Vermuthung nahe, dass ein Molekül Anhydrid bei der Furanringschliessung als wasserentziehendes Mittel verbraucht wird, das zweite Molekül aber, mit dem Furanderivat oder mit dem Additionsproduct reagirend, ein Acetylderivat bildet, welch' Letzteres dann die Acetylgruppe und eine Methylgruppe als Aceton abspaltet. Wäre diese Vermuthung richtig, so sollte sich die Methronsäurebildung durch das folgende Schema darstellen lassen:



Experimenteller Theil.

Oxydation. 10 g Methronsäurediäthylester wurden mit 100 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) unter Anwendung eines Rückflusskühlers 3 Stunden lang gekocht. Die gelbliche Lösung wurde der

¹⁾ Ann. d. Chem. 314, 8.

Wasserdampfdestillation unterworfen, die rückständige Flüssigkeit mit Sodalösung neutralisirt und mit einer Bleinitratlösung vermischt, der gebildete Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und durch einen Schwefelwasserstoffstrom zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne eingedunstet, wobei ein Rückstand erhalten wurde, der nach dem Umkrystallisiren bei 100° schmolz und sich als Oxalsäure erwies.

0.3912 g Sbst.: 0.3814 g CO_2 , 0.0834 g H_2O

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Ber. C 26.66, H 2.22.

Gef. » 26.59, » 2.36.

Die Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, stark concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Aus dem ätherischen Auszuge wurde die gleichzeitig entstandene Essigsäure ausgeschieden.

Dieselben Resultate wurden bei der Oxydation des Methronsäurediäthylesters mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 erhalten.

Hydrolyse der Methronsäure. Die Säure wurde mit 8 Theilen Wasser und wenig Salzsäure in geschlossenen Röhren erhitzt. Beim Erhitzen bis auf 200° trat keine merkliche Veränderung des Gemenges ein, und erst bei ca. 210° wurde die Methronsäure aufgelöst. Beim Oeffnen der Röhren entwichen grosse Mengen Kohlendioxyd. Wird die fast neutrale Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat gesättigt, so scheidet sich ein öliges, rothbrauner Körper ab, der, mit Phenylhydrazin in einer essigsäuren Lösung versetzt, einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei $118-119^{\circ}$.

0.1487 g Sbst.: 0.3993 g CO_2 , 0.1007 g H_2O . — 0.0711 g Sbst.: 11.9 ccm N (19° , 747 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Ber. C 73.47, H 7.48, N 19.05.

Gef. » 73.24, » 7.53, » 18.86.

Die Einwirkung des Broms. 5 g Methronsäurediäthylester wurden in 100 g Wasser suspendirt und mit 3.2 g Brom (2 Atomgew.) versetzt. Nach 20 Minuten wurde die Lösung farblos. Dann wurden noch zwei Atomgewichte Brom hinzugefügt. Die Lösung entfärbte sich nach einer halben Stunde von neuem, dabei trat aber eine Kohlensäureentwicklung auf, die bei jeder Bromzugabe lebhafter wurde. Die Bromderivate zu isoliren, ist mir misslungen, da diese Producte unter Bromoformbildung sich zersetzen.

Die quantitativen Ausbeuten an Nebenproducten. Bei der Synthese von 25 g Methronsäure sind erhalten worden:

Ber. 1 Mol. CO_2 4.9 g, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 11 g, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 8 g.

Gef. » » 5.0 g, » 13 g, » 10 g.