

Der

β -Äthylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester

unterscheidet sich von seinem Isomeren im wesentlichen nur durch den Siedepunkt, der unter 16 mm bei 139—141° liegt. Eine Destillation unter gewöhnlichem Druck ist nicht möglich, da bei 238° weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Äthylmercaptan eintritt.

Zur Analyse war zweimal destilliert worden.

0.1963 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.1455 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 0.1523 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₂S (174.2). Ber. C 55.11, H 8.10, S 18.41.

Gef. » 55.30, » 8.29, » 18.75.

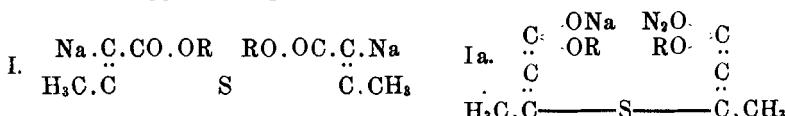
In einem anderen Versuch wurde die Reaktion zwischen Natriummercaptid und Chlor-crotonsäure-äthylester (Gemisch der beiden isomeren Ester) nicht in der Kälte, sondern bei der Temperatur des siedenden Alkohols durchgeführt. Es wurden die gleichen Resultate erhalten.

52. Helmuth Scheibler und Julius Voß: Darstellung und Eigenschaften der Metallverbindungen der Enolformen von Fettsäure-estern. Umsetzung des Kalium-essigesters mit Halogen-acylverbindungen. (I. Mitteilung: Über Metallverbindungen der Enolformen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.)

[Aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Januar 1920.)

Gemeinsam mit W. Bube¹⁾ hat der eine von uns früher eine Natriumverbindung des β,β' -Sulfid-dicrotonsäureesters beschrieben. Läßt man möglichst fein zerkleinertes Natrium auf eine ätherische Lösung des Esters einwirken, so gerät der Äther ins Sieden, und unter Wasserstoff-Entwicklung wandelt sich das Metall in ein dunkelrotes Pulver um, dessen Zusammensetzung der Formel I entspricht. Damals wurde bereits ausgesprochen, daß der Verbindung vielleicht auch die tautomere Enol-Formel Ia zugeschrieben werden könnte, wenn zwar die Annahme von Kohlenstoffatomen mit zwei Doppelbindungen zunächst unwahrscheinlich zu sein schien.



¹⁾ H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1447 [1915].

Durch Einwirkung von verdünnten Säuren wurde der ursprüngliche Ester wieder zurückerhalten.

Zur Ermittlung ihrer Konstitution wurde die Natriumverbindung des Sulfid-dicrotonsäureesters mit Halogenverbindungen in Reaktion gebracht. Die Untersuchung der hierbei entstehenden hochmolekularen Produkte stieß auf Schwierigkeiten. Es erschien daher wünschenswert, einfach gebaute Ester daraufhin zu untersuchen, ob sie befähigt sind, analoge Metallverbindungen zu liefern.

Zunächst wurden einige ungesättigte Sulfidsäureester vorgenommen. Von den Estern der beiden isomeren β -Chlor-croton-säuren ausgehend, wurden mit Äthylmercaptan und Benzylmercaptan die Methyl- und Äthylester der β -Äthylmercapto- und β -Benzylmercapto-*n*-crotonsäuren und -*t*-crotonsäuren dargestellt¹⁾). Während der β,β' -Sulfid-dicrotonsäureester ein Dicarbon-säureester ist, sind die nun untersuchten Körper Monocarbon-säureester von ungesättigten Sulfidsäuren. Wie zu erwarten war, gaben die Ester mit Alkalimetallen unter Wasserstoff-Entwicklung rote oder rotgelbe Verbindungen, die bei der Zersetzung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wieder die ursprünglichen Ester zurücklieferten.

Die Kaliumverbindungen ließen sich durchgängig leichter darstellen, als die Natriumverbindungen. Während letztere vielfach erst bei Verwendung von Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel zu erhalten waren, ließen sich die Kaliumverbindungen bequem in der ätherischen Lösung der Ester darstellen. Da diese Metallverbindungen sich in der Hitze leicht unter Dunkelfärbung kondensieren, so geben wir zur Darstellung derselben der Verwendung von Kalium im allgemeinen den Vorzug gegenüber Natrium. Kalium wird ebenso wie Natrium in fein verteilter Form angewandt. Das staubförmige Kalium lässt sich leicht durch Schütteln mit genügend hochsiedendem, heißem Ligroin darstellen. Nach dem Erkalten ersetzt man das Ligroin durch Äther. Die Arbeitsweise, die sich allgemein zur Darstellung der Kaliumverbindungen bewährt hat, war nun die folgende: Das fein verteilte Kalium wird in einem Kolben mit etwa der 15-fachen Gewichtsmenge Äther überschichtet und der Äther zum schwachen Sieden erhitzt. Entfernt man nun die Wärmequelle und lässt die ätherische Lösung des Esters langsam durch einen Kühler zutropfen, so wandelt sich das Metall sofort unter Wasserstoff-Entwicklung in die Metallverbindung des Esters um, die mehr

¹⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

oder weniger im Äther kolloidal gelöst bleibt. Die Wasserstoff-Entwicklung während der Reaktion schützt die empfindliche Metallverbindung vor der Einwirkung von Sauerstoff.

Diese Methode diente uns nun dazu, noch eine Reihe anderer Ester daraufhin zu untersuchen, ob sie befähigt sind, Kaliumverbindungen unter Wasserstoff-Entwicklung einzugehen. Wir begannen mit dem β -Äthoxy-crotonsäureester, $\text{CH}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO.C}_2\text{H}_5$, also dem der vorhin erwähnten Äthylmercapto-Verbindung entsprechenden Äther-ester. Er liefert besonders leicht die Kaliumverbindung, und diese löst sich völlig in Äther zu einer gelbroten Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz. — Auch der Crotonsäure-äthylester gibt eine gelbfarbte Kaliumverbindung, die aber in Äther fast unlöslich ist.

Aber nicht nur aus ungesättigten Estern ließen sich die Metallverbindungen herstellen, auch die gesättigten Fettsäureester, z. B. der Essigsäure-äthylester geben in der beschriebenen Weise behandelt Metallderivate, aus denen die Ester bei der Zersetzung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure unverändert wiedergewonnen werden können. Frisch hergestellt ist die Kaliumverbindung des Essigesters eine farblose bis hellgelbe, flockige Masse, die sich in Äther in erheblicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit löst.

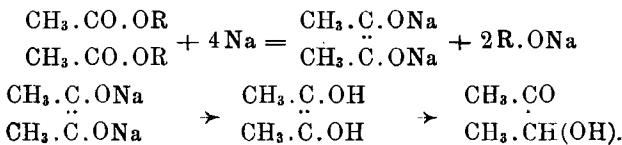
In der gleichen Weise wie Essigester liefern auch Propionsäure-ester und Buttersäure-ester Kaliumverbindungen, die mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wieder die ursprünglichen Ester zurückbilden. Dagegen treten beim Ameisensäure-ester weitgehende Kondensationen auf und Benzoesäure-ester reagiert überhaupt in ganz anderer Weise. Die Fähigkeit zur Bildung von Metallderivaten der tautomeren Enolformen setzt voraus, daß an dem der Carbonylgruppe des Esters benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist.

Unsere Beobachtungen stehen in gewissem Gegensatz zu dem bisher beschriebenen Verhalten der Ester gegenüber Alkalimetallen. Außer der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der Ester, bei der bekanntlich die entsprechenden Alkohole entstehen¹⁾, studierten Bouveault und Locquin die Einwirkung von Natrium auf Fettsäureester in wasserfreiem Äther oder Benzol. Sie erhielten hierbei Natriumverbindungen, die bei der Zersetzung mit Wasser

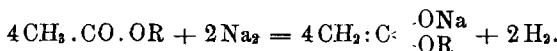
¹⁾ Bouveault und Blanc, C. r. 136, 1676 [1903]; 137, 60. 328 [1903]; Bl. [3] 31, 672, 748, 1206 [1904].

nicht die ursprünglichen Ester zurücklieferten, sondern es entstanden α -Keton-alkohole, die sogenannten »Acyloine«¹⁾.

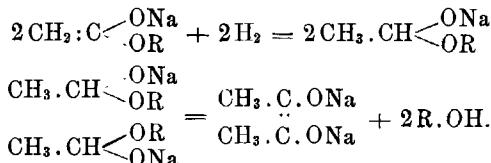
Die Autoren nehmen folgenden Reaktionsverlauf bei der Acyloin-Bildung an:



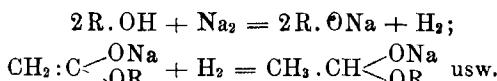
Unsere Versuchsanordnung unterscheidet sich dadurch von der französischen Forscher, daß wir den bei der Reaktion auftretenden Wasserstoff sofort entfernen, während Bouveault und Locquin, die bei niedriger Temperatur arbeiteten, eine Reduktionswirkung des Wasserstoffs erzielten. Wir erhalten die primären Einwirkungsprodukte der Alkalimetalle auf die Ester, die Bouveaultschen Acyloine betrachten wir als Reduktionsprodukte derselben. Unter Zugrundelegung der Formel $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{OK}$ für den Kaliumessigester, die sich aus den später zu besprechenden Umsetzungsreaktionen ergibt, fassen wir nun die Acyloin-Bildung in der Weise auf, daß zunächst durch Einwirkung von Natrium auf Essigester der »Natrium-essigester« gebildet wird:



Der hierbei entwickelte Wasserstoff addiert sich nun unter den von Bouveault und Locquin gewählten Versuchsbedingungen an die Doppelbindung des Natrium-essigesters, während gleichzeitig Alkohol abgespalten wird:



Der Alkohol entwickelt mit dem im Überschuß vorhandenen Natrium Wasserstoff, und so setzt sich der Reduktionsprozeß weiter fort:



¹⁾ Bouveault und Locquin, C. r. 140, 1593 [1905]; Bl. [B] 35, 629, 633 [1906]; vergl. auch Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie I, 1, S. 590 und I, 2, S. 898; Higley, Am. 37, 318 [1907].

Metallderivate von der gleichen Art, wie wir sie bei den Estern untersucht haben, sind bei den Ketonen bereits beschrieben worden, z. B. der Natrium-campher, den man erhält durch Auflösen von Natrium in einer erwärmten Lösung von Campher in Toluol.

Ausführlich hat sich Freer mit der Einwirkung von Natrium auf Aceton in ätherischer Lösung befaßt. Er schrieb dem Reaktionsprodukt die Formel des Natriumsalzes des Isopropenylalkohols, $\text{CH}_3:\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{CH}_3$, zu, die unserer Formel des Kalium-essigesters ganz analog ist¹⁾. Allerdings wurde die Existenz des »Natrium-acetons« angezweifelt und auch nachgewiesen, daß Natriumverbindungen des Isopropylalkohols und Diacetonalkohols im Reaktionsprodukt von Natrium auf eine ätherische Acetonlösung vorhanden sind²⁾), aber die von Freer studierten Umsetzungen mit Chlor-ameisensäureester und Benzoylchlorid sprechen doch dafür, daß Freer das Natrium-aceton in Händen gehabt hat, wenn auch in unreinem Zustande.

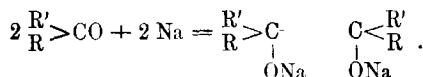
Erwähnt seien auch die von Haller durch Einwirkung von Natrium-amid auf Ketone erhaltenen Körper. Sie scheinen sich durch Anlagerung von Natrium-amid an die Carbonylgruppe der Ketone zu bilden:



Auf diese Körper soll bei Besprechung der Substitutionsreaktionen noch zurückgekommen werden³⁾.

Ganz anderer Art sind die von Schlenk beschriebenen Metallketyle, die durch Addition von Alkalimetallen an gewisse Ketone entstehen⁴⁾). Es scheint, daß der Benzoesäureester in analoger Weise reagiert. Mit einer ätherischen Lösung von Benzoesäureester zusammen gebracht, überzieht sich staubförmiges Kalium sofort mit einer roten Schicht, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Ebenso wie bei den zur Metallketyl-Bildung befähigten Ketonen befindet sich beim Benzoesäureester kein bewegliches Wasserstoffatom neben der Carbonylgruppe.

Eine weitere Möglichkeit der Einwirkung von Alkalimetallen auf Carbonylverbindungen ohne Entwicklung von Wasserstoff führt Schlenk an, nämlich die Addition des Metalls bei dimolekularem Reaktionsverlauf⁵⁾:



¹⁾ P. Freer, A. 278, 122 [1894]; vergl. Beilstein, IV. Aufl. [1918], I., 639 und Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, I., 1, S. 735.

²⁾ M. Taylor, Soc. 89, 1258 [1906].

³⁾ A. Haller und E. Bauer, C. r. 147, 824 [1908].

⁴⁾ W. Schlenk und A. Thal, B. 46, 2840 [1913].

⁵⁾ Schlenk, l. c.

Diese Reaktion könnte bei den Estern unter Abspaltung von Natriumäthylat zu 1,2-Diketonen führen. Ob die Kaliumverbindung des Benzoesäureesters dem Typus der Metallketyle angehört oder analog den zuletzt angeführten dimolekularen Produkten aufzufassen ist, bedarf noch einer weiteren Untersuchung. Immerhin spricht die intensive Färbung für das Vorhandensein von dreiwertigem Kohlenstoff.

Wir befaßten uns nur mit den zuerst angeführten Metallderivaten von Carbonylverbindungen, die sich unter Wasserstoff-Entwicklung bilden. — Es ist allgemein bekannt, daß die Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen eine auflöckernde Wirkung auf die Wasserstoffatome ausübt, die sich an dem mit der Carbonylgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom befinden. Dieser Beweglichkeit der Wasserstoffatome ist es zuzuschreiben, daß die Carbonylverbindungen sich wie schwache Säuren verhalten¹⁾. Daher ist auch die Möglichkeit der Desmotropie zwischen den Formen $>\text{CH}.\text{CO}-$ und $>\text{C}:\text{C}(\text{OH})-$ in Betracht gezogen worden. Die zweite, hydroxylhaltige Form, die »Enolform«, würde einen ungesättigten Alkohol darstellen²⁾.

Von einer derartigen Enolform: $\text{H}.\text{CR}:\text{C}(\text{OR}')\text{OH}$, wären auch die Metallderivate der Ester abzuleiten; man könnte sie als »Ester-enolate« bezeichnen. — Außer den Äthylestern der verschiedensten gesättigten und ungesättigten einfachen und substituierten Fettsäuren haben wir auch noch einige Methyl- und Amylestern auf ihr Verhalten gegenüber Natrium und Kalium untersucht. In Bezug auf die Schnelligkeit, mit der sich die Reaktion vollzieht, bestehen erhebliche Unterschiede. Hierbei spielt die Löslichkeit der sich bildenden Verbindungen in der zur Verdünnung des Esters verwandten Flüssigkeit eine große Rolle. Am günstigsten ist die Verwendung von Äther, und es scheint, daß ähnlich wie bei den Magnesium-halogenalkylen der Äther nicht nur als Lösungsmittel fungiert, sondern eine lockere Bindung mit den Ester-enolaten eingeht. Hierfür spricht, daß man nach Zugabe von Toluol den Äther nur sehr schwierig durch Abdampfen auch unter verminderter Druck entfernen kann. Einige Ester-enolate konnten auch bei Verwendung von Benzol, Toluol oder Xylol dargestellt werden, aliphatische Kohlenwasserstoffe waren weniger geeignet. Im allgemeinen wandelt sich das fein verteilte Alkalimetall zum größten Teil in eine feste, flockige Masse um, die bei gesättigten Estern weiß oder hellgelb, bei ungesättigten dunkelgelb bis rot gefärbt ist. — In den

¹⁾ H. Euler, B. 39, 344 [1906].

²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, I, 1, S. 661, 662, 670, 671.

meisten Fällen wird nur ein kleiner Teil unter den angewandten Ver-
suchsbedingungen von dem Verdünnungsmittel in Lösung gehalten.
Völlige Lösung beobachteten wir nur bei der Kaliumverbindung
des β -Äthoxy-crotonsäure-äthylesters. Diese gelbrote, grün
fluoreszierende Flüssigkeit macht ganz den Eindruck einer kolloidalen
Metallösung.

Wie schon erwähnt, wirkt Kalium durchgängig viel heftiger als Natrium. — Mit Kalium gelang die Darstellung der Ester-enolate in allen untersuchten Fällen bei Verwendung von Äther beim Siedepunkte desselben, während die Natriumverbindungen öfters erst in siedendem Benzol oder Toluol gebildet werden, wobei sie sich bereits teilweise zersetzen.

Es scheint, daß die Vergrößerung des Alkoxyradikals des Esters die Reaktion günstig beeinflußt, denn Äthylester reagieren besser als die entsprechenden Methylester. Mit Amylestern scheint nach dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial die Reaktion besonders leicht zu gelingen. Hier sind sogar die Natriumverbindungen bei Verwendung von Äther ebenso leicht darstellbar, wie die Kaliumverbindungen der Äthylester.

Die Ester-enolate sind recht unbeständige Körper, immerhin sind sie unter Äther und Stickstoff oder Wasserstoff im verschlossenen Gefäß einige Tage haltbar. Erwärmst man ihre Lösung oder Suspension in Benzol oder Toluol, so tritt Kondensation unter Braunfärbung ein. Nachher lassen sich dem Reaktionsprodukt nach Zersetzung mit verdünnter Mineralsäure saure Produkte entziehen. Aus Kalium-essigester entsteht eine schwer lösliche Säure, die nach ihrem Verhalten gegenüber Phenylhydrazin auch eine Carbonylgruppe enthält. Mit Eisenchlorid färbt sich die Säure in alkoholischer Lösung dunkelbraun. Dehydracetsäure scheint aber nicht vorzuliegen.

Durch Wasser werden die Ester-enolate sofort unter Bildung von Alkalihydroxyd + Ester zersetzt; mit Alkohol findet Abscheidung von Alkoholat statt. Trockener Sauerstoff wird unter Braunfärbung absorbiert, ebenfalls Kohlensäure. Im letzteren Falle entstehen gegenüber Sauerstoff und Wasser beständige, farblose Kaliumsalze von Carbonsäuren, die den Carboxylrest sehr locker gebunden enthalten. Denn beim Versuch, die Säuren aus den Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit zu setzen, zerfallen sie sofort unter Entwicklung von Kohlensäure und Rückbildung des Esters.

Wie schon aus dem erwähnten Verhalten hervorgeht, sind die Ester-enolate äußerst reaktionsfähige Verbindungen. Unter der Annahme der Konstitutionsformel: H.CR:C(OR').OK ist es leicht erklärlich, daß sie die verschiedenartigsten Additions-, Konden-

sations- und Substitutionsreaktionen eingehen können. Zu den zuerst erwähnten Reaktionen gehört die Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung und von Kohlensäure an die KO-Gruppe (unter Bildung der KO.OC.O-Gruppe). Kondensationen können erfolgen unter Austritt des beweglichen Wasserstoffatoms oder unter Abspaltung der R'O-Gruppe durch Kombination mit Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome enthalten. Hierin gehören auch die Kondensationen mit Carbonylverbindungen, die zu 1.3-Dicarbonylverbindungen führen. So entsteht mit Essigester Acetessigester, mit Buttersäureester wahrscheinlich Butyryl-essigester.

Bekanntlich sind Kondensationen von Estern mit Carbonylverbindungen unter Vermittlung von Natriumäthylat in großer Anzahl ausgeführt worden. Zuweilen gelingen sie aber auch bei Verwendung von metallischem Natrium in indifferenten Lösungsmitteln; erwähnt sei die Darstellung von Acetyl-aceton¹⁾. Claisen schreibt hier ausdrücklich vor, alkoholfreien Essigester zu verwenden. Ebenfalls stellte W. Wislicenus den Oxal-essigester in der Weise dar, daß er Natrium zu einer ätherischen Lösung von Oxalester gab. Hierbei fand keine Reaktion statt. Als nun langsam Essigester hinzugefügt wurde, trat sofort unter Wasserstoff-Entwicklung Kondensation ein²⁾. Hierin gehören auch die intramolekularen Ester-Kondensationen, die, von Dicarbonsäure-estern ausgehend, bei Anwendung von Natrium in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol und Toluol, zu cyclischen Ketonsäureestern führen³⁾. Es liegt nahe, in diesen Fällen Ester-enolate als Zwischenprodukte aufzufassen. Die Claisensche Annahme, daß Natriumäthylat-Additionsprodukte die Kondensation vermittelten, verdient jedoch in allen Fällen den Vorzug, wo Natriumäthylat während der Reaktion vorhanden sein kann, besonders dort, wo die Kondensation auch in alkoholischer Lösung stattfindet⁴⁾.

Das Verhalten der Ester-enolate bei Additions- und Kondensationsreaktionen soll später eingehend untersucht werden. Wir haben bisher den Hauptwert auf die Klarstellung des Reaktionsverlaufes bei Substitutionen gelegt, die durch Wechselwirkung mit Halogenverbindungen erfolgen. Eingehend haben wir uns mit den Umsetzungsprodukten der Kaliumverbindung des Essigesters befaßt. Durch unsere Versuche ist die Konstitutionsformel dieser Körperklasse als Metallverbindungen der Enolformen der Ester sicher-

¹⁾ L. Claisen und Ehrhardt, B. 22, 1009 [1889]; L. Claisen, A. 277, 168 [1893].

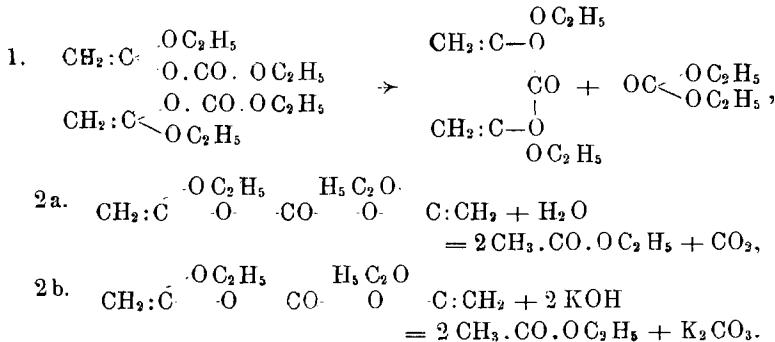
²⁾ W. Wislicenus, B. 19, 3225 [1886].

³⁾ W. Dieckmann, A. 317, 27 [1901].

⁴⁾ C. Beyer und L. Claisen, B. 20, 2178 [1887].

gestellt. Denn sowohl mit Acyl- und Alkylhalogeniden, mit Chlorameisensäureester und Chlor-essigsäureester werden Produkte erhalten, deren Verhalten darauf hinweist, daß sie von den Enolformen der Ester durch Substitution am Sauerstoffatom abzuleiten sind. Am durchsichtigsten verhält sich das Reaktionsprodukt mit Chlorameisensäureester. Setzt man frisch dargestellten Kaliumessigester in ätherischer Suspension unter Kühlung mit Chlorameisensäureäthylester um, so erfolgt sofort Abscheidung von Kaliumchlorid. Das ursprüngliche, stechend riechende Reaktionsprodukt erleidet beim Kochen der ätherischen Lösung eine Spaltung. Hierbei tritt ein ester-artiger Geruch auf. Gießt man nun in Wasser und säuert an, so wird sehr lebhaft Kohlensäure entwickelt. Beim Fraktionieren der ätherischen Lösung konnte im Vorlauf Essigester nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Destillats besteht aus Kohlensäure-diäthylester, außerdem ist noch eine geringe Menge von Malonsäure-äthylester vorhanden. Ergänzt wurden die Resultate dieses Versuches durch eine Wiederholung, bei der unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet wurde. Die Filtration wurde mittels eines Pukallschen Filters unter Durchsaugen von trocknem Stickstoff vorgenommen. Hierbei bedienten wir uns einer ähnlichen Vorrichtung, wie sie von E. Fischer für die Gewinnung der salzsauren Aminosäurechloride beschrieben worden ist¹⁾. Äther und Kohlensäureester wurden unter verminderter Druck abgedampft. Essigester war nicht vorhanden. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge, die aus dem Metall bereitet war, also kein Carbonat enthielt, versetzt. Es scheidet sich recht bald ein krystallisiertes Salz ab, das sich als Kaliumcarbonat erwies. Die alkoholische Lösung enthielt Essigester.

Aus diesen beiden Versuchen ergibt sich folgender Reaktionsverlauf:

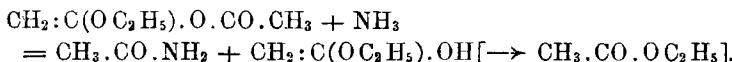


¹⁾ E. Fischer, B. 38, 615 [1905].

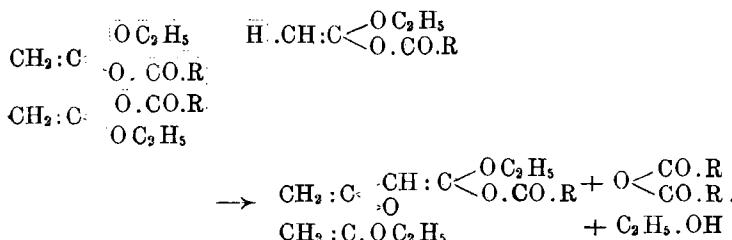
Bei vorsichtiger Verseifung wird man wohl auch Derivate der Ester-enol-Carbonsäure fassen können.

Aus der Ausbeute an Kohlensäureester ergibt sich, daß die Reaktion zu mindestens 90% im Sinne dieser Formel erfolgt. Nebenher geht noch eine Reaktion, die zu Malonsäureester führt. Dies ist das Produkt der unter Umlagerung erfolgenden C-Substitution. — Daß die Hauptreaktion einen so glatten Verlauf nimmt, ist dem Umstand zu verdanken, daß keine unter Alkohol-Abspaltung erfolgenden Kondensationen stattfinden.

Prinzipiell ist das Verhalten des Kalium-essigesters gegenüber Acetylchlorid und Benzoylchlorid ganz analog wie gegenüber Chlor-ameisensäureester. Doch wirkt hier die Bildung verschiedener Kondensationsprodukte störend. Diese bilden sich erst in der Wärme, denn das ursprüngliche Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-essigester wird durch gasförmiges Ammoniak glatt in Essigester und Acetamid gespalten, entsprechend folgendem Reaktionsverlauf:



Bei der Destillation der Reaktionsprodukte konnten beim Versuch mit Acetylchlorid nachgewiesen werden: Alkohol, Essigester, Essigsäure und Essigsäure-anhydrid; beim Versuch mit Benzoylchlorid: Alkohol, Benzoësäureester, Benzoësäure und Benzoësäure-anhydrid. Alkohol und Säure-anhydrid sind wohl als primäre Spaltprodukte aufzufassen, während Ester und Säure durch die Wechselwirkung von Alkohol und Anhydrid gebildet werden. Die Hauptreaktion erfolgt etwa folgendermaßen:



Der neben Alkohol und Säure-anhydrid auftretende Rest ist ein stark ungesättigtes, terpenartig riechendes Produkt, das in sehr weitem Temperatur-Intervall siedet. Einheitliche Produkte konnten durch Destillation nicht abgetrennt werden. Einzelne Fraktionen wurden analysiert, doch gab eine zweite Fraktionierung immer wieder andere Resultate. Jedesmal traten bei erneuter Destillation höher

siedende Produkte auf, als ursprünglich vorhanden waren; hieraus darf man wohl schließen, daß wieder eine Kondensation stattgefunden hat.

Auch Produkte der Kohlenstoff-Substitution konnten in geringer Menge gefaßt werden, die für 1,3-Dicarbonylverbindungen charakteristische Eisenchlorid-Reaktion und Bildung schwer löslicher Kupfersalze zeigten.

Bei der Reaktion mit Halogenalkylen und Halogen-fettsäureestern findet ebenfalls in überwiegender Menge *O*-Substitution statt¹⁾. Wir werden bald über die Resultate unserer hierauf bezüglichen Untersuchungen berichten. Ferner ist die Bearbeitung der Metallderivate der Ketone und Aldehyde in Angriff genommen worden, mit deren Hilfe einige interessante Synthesen durchgeführt werden konnten.

Auch die Lactone, die ja in gewisser Beziehung als innere Ester aufgefaßt werden können, scheinen zur Bildung analoger Metallderivate befähigt zu sein. So ließe sich am einfachsten die Kondensation zu dimolekularen Produkten erklären, die γ -Lactone, z. B. Valerolacton, bei der Einwirkung von Natrium oder Natrium-äthylat erleiden²⁾. Wir beabsichtigen daher, unsere Untersuchungen auf die Lactone auszudehnen.

Ausgeführte Versuche.

Metallverbindungen der Enolformen von Fettsäure-estern.

Kalium-essigsäure-äthylester.

In einem Kolben von 500 ccm wurden 10 g Kalium mit etwa 75 ccm trocknem, über 100° siedendem Ligroin überschichtet, bei 100—110° geschmolzen und durch heftiges Schütteln in ein feines Pulver verwandelt. Nach dem Erkalten wurde der Kohlenwasserstoff vom Metall abgegossen, das Kalium zweimal mit absolutem Äther ausgewaschen und darauf mit 175 ccm Äther überschichtet. Der Kolben wurde alsdann am Rückflußkühler so weit erhitzt, daß der Äther schwach siedete; in diesem Augenblick wurde die Wärmequelle entfernt und nun langsam eine Lösung von 22.5 g Essigsäure-äthylester, der über Natrium destilliert war, in dem gleichen Volumen

¹⁾ Erwähnt sei, daß Haller, der Ketone mit Halogenalkylen bei Gegenwart von Natrium-amid umsetzte, die Produkte der *C*-Substitution erhielt. Nur im Falle der Einwirkung von Chlor-ameisensäure-ester wurden auch *O*-Substitutionsprodukte gewonnen. — A. Haller und E. Bauer, C. r. 152, 551 [1911].

²⁾ R. Fittig, A. 267, 186 [1892]; T. Ström, J. pr. [2] 48, 209 [1893].

Äther zugegeben. Unter Wasserstoff-Entwicklung erfolgte sofort Reaktion. Die Tropfenfolge wurde so geregelt, daß durch die frei werdende Wärme der Äther dauernd schwach siedete. Während der Reaktion wurde der Kolben häufig geschüttelt und zum Schluß noch kurze Zeit gelinde erwärmt; nach $\frac{1}{2}$ Stde. war die Bildung des Kalium-essigesters beendigt.

Versetzt man eine Aufschlämmung von Kaliumpulver unter Äther bei niedriger Temperatur mit Essigester, so überzieht sich das Metall mit einer weißen Schicht, ohne daß Wasserstoff-Entwicklung eintritt. Diese erfolgt erst, wenn durch die Reaktionswärme die Temperatur bis zum Siedepunkt des Äthers gestiegen ist. Die im ersten Augenblick entstehende weiße Verbindung ist das von Bouveault und Locquin beschriebene Natriumsalz des Dimethylketols (Acetoins)¹⁾.

Es gelang nicht, die Metallverbindung bei Verwendung von Benzin darzustellen. Dagegen ist es möglich, sie bei Benutzung von Benzol zu erhalten; doch enthält das Produkt in diesem Falle bereits die braun gefärbten Kondensationsprodukte.

In ätherischer Suspension dargestellt, bildet die Verbindung eine weiße bis schwach gelbe, flockige Masse, die zum Teil von Äther mit hellgelber Farbe kolloidal gelöst wird. Benzol löst die in ätherischer Suspension dargestellte Verbindung in der Wärme ebenfalls, hierbei tritt in geringem Maße Zersetzung ein, beim Erkalten wird ein Teil wieder ausgeschieden.

Durch 3-stündiges Kochen der Metallverbindung mit Toluol erfolgte Kondensation unter Braufärbung und Abspaltung von Alkohol. Nach Zersetzung mit verdünnter Mineralsäure enthält die benzolische Lösung außer unverändertem Essigester noch eine in Wasser schwer lösliche saure Substanz, die durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge gewonnen wurde. Die noch nicht krystallisiert erhaltene Säure gab mit Phenylhydrazin in ätherischer Lösung ein in verdünnter Essigsäure unlösliches, öliges Phenylhydrazon. Die alkoholische Lösung der Säure wurde durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Zersetzt man dagegen die unter Verwendung von Äther frisch dargestellte Kaliumverbindung durch Zugabe von kalter verdünnter Schwefelsäure, so ist die ätherische Schicht vollkommen farblos. Saure Produkte lassen sich nicht extrahieren, vielmehr enthält die ätherische Lösung nur Essigsäure-äthylester.

Beim Einleiten von trockner Kohlensäure in die ätherische Suspension der Kaliumverbindung entsteht ein weißes Salz, daß in

¹⁾ L. Bouveault und R. Locquin, Bl. [3] 35, 633 [1906].

Äther unlöslich und nicht hygroskopisch ist. Mit verdünnter Mineralsäure erfolgt Spaltung in Kohlensäure und Essigester. Auch beim Versuch, das Kaliumsalz durch alkoholische Salzsäure in den Ester überzuführen, wurde es unter Kohlensäure-Entwicklung gespalten.

In trocknem Zustande ist der Kalium-essigester gelb gefärbt und zieht aus der Luft begierig Wasser an, wobei Verharzung eintritt.

Bei Sauerstoff-Aufnahme färbt er sich braun. Hierüber geben folgende Versuche Aufschluß:

In einem Kolben wurden 1.7441 g ätherfreie Metallverbindung einem mit Schwefelsäure getrockneten, kohlensäure-freien Sauerstoffstrom ausgesetzt. Die Gewichtszunahme betrug

nach	2	Stdn.:	1.1126	oder	64.6 %
»	3	» :	1.1255	»	72.0 »
»	12	» :	1.1503	»	86.2 •.

Kalium-essigsäure-methylester.

Die Verbindung ist schwach ockergelb gefärbt. Die Löslichkeit in Äther ist geringer als die des Äthylesters, und ihre Bildung erfordert etwa die vierfache Zeit.

Natrium-essigsäure-äthylester.

Die Darstellung erfolgt in analoger Weise wie bei der Kaliumverbindung. Er braucht, um vollständig aus dem Metall gebildet zu werden, etwa viermal so viel Zeit als die entsprechende Menge der Kaliumverbindung. Da die Reaktion von Natriumpulver auf eine ätherische Lösung von Essigester weniger heftig als bei Anwendung von Kalium erfolgt, muß bis zur völligen Umwandlung des Metalls der Äther zum Sieden erhitzt werden. Die Natriumverbindung hat eine schwach rotgelbe Farbe.

Natrium-essigsäure-amylester

bildet sich aus den äquimolekularen Mengen Essigsäure-amylester und Natriumpulver unter Äther ebenso leicht wie der Kalium-essigester. Die Farbe ist gelb; die Löslichkeit in Äther ist sehr gering.

Kalium-propionsäure-äthylester

ist leicht nach der für den Kalium-essigsäure-äthylester gegebenen Vorschrift darstellbar. Die Verbindung ist schwach gelbrot gefärbt und wird von Äther in geringer Menge gelöst.

Kalium-buttersäure-äthylester

bildet sich ebenso leicht wie Kalium-essigsäure-äthylester. Die Verbindung ist eine gelbe, flockige Masse, die von Äther und Benzol mit gelber Farbe sehr beträchtlich gelöst wird.

Kalium-crotonsäure-äthylester.

Der Körper wird aus 1 g Kalium und 2.9 g Crotonsäure äthylester (1 Mol.) als ein ockerfarbenes, in Äther fast unlösliches Pulver erhalten. Er bildet sich etwas leichter als die analoge Verbindung der gesättigten Reihe (Kalium-buttersäure-äthylester). Er kann in trockenem Zustand ziemlich rein erhalten werden, wenn man 1 Atom Kalium möglichst fein zerstäubt, mit 1.25 Mol. Crotonsäure-äthylester in einer Wasserstoff-Atmosphäre umsetzt, das Produkt bei Luftabschluß mehrmals mit Äther auswäscht und schließlich im Vakuum bei 40° trocknet. In diesem Zustand ist der Körper ein schön ockerfarbenes Pulver.

Der zu hohe Kaliumwert bei der Analyse deutet auf eine bereits zum Teil stattgefundene Kondensation.

0.2330 g Sbst.: 0.1400 g K_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{K}$ (152.2). Ber. K 25.7. Gef. K 26.9.

Kalium- β -äthoxycrotonsäure-äthylester

ist aus 1.5 g Kaliumpulver und 6 g β -Äthoxy-crotonsäure-äthylester leicht darstellbar; die Reaktion zwischen diesen beiden Körpern ist die heftigste, die während der ganzen Untersuchung beobachtet werden konnte. Das Kalium wird vollständig zu einer Flüssigkeit von orangegelber Farbe mit grüner Fluorescenz gelöst.

Kalium β -äthylmercapto-crotonsäure-methylester.

Die Verbindung (Gemisch beider isomeren Formen) wird leicht erhalten aus 0.5 g Kalium in ätherischer Suspension und 2.2 g Ester. Der Reaktionsverlauf ist viel weniger heftig als beim entsprechenden Äthylester. Der Körper ist gelb gefärbt und wird von Äther zum Teil mit rötlich-gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen seiner Suspension in Benzol auf 55° erleidet er bereits Zersetzung, die sich in Vertiefung der Farbe äußert. Es wurden quantitative Versuche über die Zersetzung in der Wärme durchgeführt.

1. Versuch: In einer trocknen Wasserstoff-Atmosphäre wurde die Metallverbindung aus 0.51 g Kalium und 2.14 g Ester durch Kochen in Benzol dargestellt. Nach 2-stündigem Kochen wird das Benzol abgedampft, zuerst unter gewöhnlichem Druck, später im Vakuum. 1.03 g des so erhaltenen Produktes liefern bei der Zersetzung mit Wasser 0.34 g an sauren Substanzen und 0.43 g des angewandten Esters zurück.

2. Versuch: Die Kaliumverbindung wurde nach der für den Kalium-essigester gegebenen Vorschrift in ätherischer Suspension dargestellt. Bei der Zersetzung von 2.37 g trockner Kaliumverbindung wurden erhalten 0.11 g saure Produkte und 1.69 g Ester (ber. 1.91 g).

Im Gegensatz zur Kaliumverbindung des Essigesters wurde trockner Sauerstoff von der Verbindung nicht absorbiert. Über das Verhalten gegen feuchte Luft geben folgende Zahlen Aufschluß: 0.3821 g trockne Kaliumverbindung werden 5 Minuten lang feuchter, kohlensäure-freier Luft ausgesetzt (757 mm Druck, 19°). Gewichtszunahme: 0.0732 g, also 19.2%.

Kalium- β -äthylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester.

Die Verbindung wird aus 1.15 g Kalium und 4 g Ester erhalten. Die Reaktion ist sehr heftig. Das Reaktionsprodukt ist ein ockerfarbenes Pulver, das von Äther mit dunkelroter Farbe teilweise gelöst wird.

Kalium- β -äthylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester.

Die Substanz gleicht in allen Eigenschaften der vorher beschriebenen isomeren.

Natrium- β -benzylmercapto-*n*-crotonsäure-methylester.

Die Verbindung bildet sich ziemlich leicht bei Anwendung von Äther oder Benzol durch 1½-stündiges Kochen mit Natriumpulver. Sie ist zinnoberrot gefärbt; Benzol löst in der Hitze unter teilweiser Zersetzung, beim Kochen in Toluol färbt sie sich schwarz.

Natrium- β -benzylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester.

Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung ist größer als beim entsprechenden Methylester. Sie ist gelbrot gefärbt und in Benzol und Toluol kolloidal löslich.

Kalium- β -benzylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester
ist gelb gefärbt und in Äther mit dunkelroter Farbe löslich.

Natrium- β -benzylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester.

Dieser Körper gleicht völlig der isomeren Verbindung.

Dikalium- β , β' -sulfid-dicrotonsäure-äthylester.

Die Verbindung bildet sich sehr leicht mit Kaliumpulver in ätherischer Suspension. Sie hat dunkel-weinrote Farbe und ist zum Teil in Äther mit dunkelroter Farbe löslich. Sonst gleicht sie der entsprechenden Natriumverbindung ¹⁾.

¹⁾ H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1457 [1915].

Kalium-zimtsäure-äthylester.

Der Körper wurde aus 0.3 g metallischem Kalium und 1.3 g Zimtsäure-äthylester (1 Mol.) durch $2\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen in ätherischer Lösung erhalten. Er bildet ein zinnoberrotes Pulver und wird von Äther in geringer Menge mit roter Farbe gelöst. Beim Zersetzen mit Wasser wird nur ein Teil des Esters zurückgewonnen; es entstehen außerdem harzartige Kondensationsprodukte.

Einwirkung von Kalium auf Acetessigester.

0.8 g Kaliumpulver wurden mit einer ätherischen Lösung von 1.3 g Acetessigester versetzt (2 Atome Kalium auf 1 Mol. Ester). Es bildete sich unter Wasserstoff-Entwicklung sofort ein weißes Produkt, das sich mit brauner Farbe leicht in Äther löste. Es wurde nur die eine Hälfte des Kaliums verbraucht, die andere blieb trotz 3-stündigem Kochen unangegriffen.

Einwirkung von Kalium auf α,α -Diäthyl-acetessigester¹⁾.

Bei der Reaktion von 1 g Diäthyl-acetessigester und 0.21 g Kalium in ätherischer Suspension entsteht genau in der gleichen Weise wie beim Essigester und seinen Homologen unter Wasserstoff-Entwicklung eine gelbrote, pulverförmige Metallverbindung, die in Äther zum Teil mit gelber Farbe löslich ist.

Einwirkung von Kalium auf Benzoesäure-äthylester.

1 Mol. Kalium wurde zerstäubt, mit Äther überschichtet und zum Sieden erhitzt. Alsdann ließ man tropfenweise 1 Mol. Benzoesäure-äthylester zufließen. Das Metall überzog sich sofort mit einer roten Schicht, ohne Wasserstoff zu entwickeln. Bei anhaltendem Kochen des Äthers verwandelt das Kalium sich allmählich in ein schwarzes Pulver. Nach 3 Stdn. ist die Bildung der Metallverbindung noch nicht vollständig. Beim Zersetzen derselben mit Wasser werden saure Produkte abgeschieden.

Umsetzung des Kalium-essigesters mit Halogenacylverbindungen.

Umsetzung des Kalium-essigesters mit Benzoylchlorid.

Da bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte von Benzoylchlorid auf Kalium-essigester ein Überschuß von Säurechlorid sehr

¹⁾ Da sich beim α,α -Diäthyl-acetessigester kein bewegliches Wasserstoffatom an dem mit der Carbäthoxylgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom befindet, so muß sich die Metallverbindung von einer isomeren Form des Esters ableiten, die durch Enolisierung der in β -Stellung befindlichen Carbonylgruppe zustande gekommen ist.

störend wirkt, so wurde von diesem weniger, als erforderlich ist, in Anwendung gebracht.

Aus 22.5 g Essigester und 10 g Kalium wurde unter Verwendung von 150 ccm Äther der Kalium-essigester dargestellt. Unter dauernder Kühlung der ätherischen Suspension wurden alsdann langsam 30 g Benzoylchlorid ($\frac{5}{6}$ Mol. auf 1 Atom Kalium) zugegeben. Es erfolgte augenblicklich Reaktion; hierbei wandelt sich die gelbliche Kaliumverbindung in ein rein weißes Salz um, während der Äther sich schwach rotgelb färbte. Der Einlauf des Benzoylchlorids wurde so geregelt, daß die Temperatur im Flüssigkeitsgemisch nie über $+5^\circ$ stieg. Unter diesen Bedingungen war die Reaktion zwischen der Metallverbindung und dem Säurechlorid in $1\frac{1}{2}$ Stdn. beendigt. Das Reaktionsprodukt blieb in gut verschlossenem Kolben 18 Stdn. stehen, wurde darauf mit Eis gekühlt und die ätherische Lösung unter Abschluß von Feuchtigkeit von den Salzen getrennt.

Die hierzu dienende Filtriereinrichtung bestand aus einem Vakuum-Exsiccator, in den ein Becherglas mit der zu filtrierenden Flüssigkeit eingestellt wurde. Ein in diese eintauchendes Pukallsches Filter stand durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes, schwach absteigendes Glasrohr mit einer Saugflasche in Verbindung. Das Rohr führte durch die eine Bohrung des den Exsiccator verschließenden Kautschukstopfens, während durch die andere Bohrung trockner Stickstoff in langsamem Strom eintreten konnte. Um ein Verdunsten des Äthers zu verhindern, wurde die das Filtrat aufnehmende Saugflasche durch eine Mischung von Eis und Kochsalz gekühlt, während der Apparat mit der Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung stand.

Nach Beendigung der Filtration wurden die Salze von der Tonzelle abgekratzt, mit kaltem, trockenem Äther umgeschüttelt und die Flüssigkeit mittels der gleichen Vorrichtung abgesaugt. Das Auswaschen wurde mehrmals wiederholt und die Waschauszüge mit dem ersten Filtrat vereinigt. Die rotgelb gefärbte, scharf riechende Flüssigkeit wurde unter Anwendung einer Kolonne fraktioniert. Die von $37-40^\circ$ siedenden Anteile enthalten fast ausschließlich Äther, die zwischen $40-45^\circ$ übergehenden bestanden auch noch in der Hauptmenge aus Äther, doch ließ sich hier durch die Probe mit Benzoylchlorid und Natronlauge bereits Alkohol an der Bildung von Benzoesäureester nachweisen. Nun wurde ohne Anwendung der Kolonne fraktioniert und folgende Fraktionen erhalten: Die 1. Fraktion vom Sdp.₇₆₀ $45-76^\circ$ mit einer Ausbeute von 10 g ist eine wasserklare Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Alkohol besteht. Über 76° ging fast nichts mehr über, obwohl die Temperatur im Kolben bereits 110° betrug. Die 2. Fraktion vom Sdp.₁₉ $100-104^\circ$ mit einer Aus-

beute von 10.5 g ist eine wasserklare, esterartig riechende Flüssigkeit. Sie gibt mit Eisenchlorid nur schwache Rötfärbung und zersetzt sich trotz sorgfältiger Aufbewahrung in einer verschlossenen, mit Paraffin gedichteten Flasche weitgehend, wobei Trübung eintrat; hierbei machte sich ein stechender Geruch bemerkbar. Das Produkt wurde mehrmals destilliert. Es siedet in der Hauptmenge zwischen 104—105° bei 23 mm Druck, 109° bei 28 mm Druck und 204—205° bei 756 mm Druck. Trotz des anscheinend einheitlichen Siedepunktes gaben die Analysen nach jedesmaliger Destillation verschiedene Resultate.

1. Analyse: Nach zweimaliger Destillation unter 23 bzw. 28 mm Druck.

0.1719 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.0978 g H₂O.
Gef. C 65.89, H 6.37.

2. Analyse: Nach weiterer zweimaliger Destillation unter normalem Druck:

0.1860 g Sbst.: 0.4544 g CO₂, 0.1014 g H₂O.
Gef. C 66.63, H 6.10.

3. Analyse: Nach dreimaliger Destillation unter normalem Druck:

0.3055 g Sbst.: 0.6434 g CO₂, 0.1466 g H₂O.
Gef. C 57.44, H 5.37.

2 g dieses Produkts wurden mit 10 g Wasser im Rohr 6 Stdn. lang auf 135—145° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr, in der wäßrigen Lösung suspendiert, schöne, blättrige Krystalle. Ihre Untersuchung zeigte, daß Benzoësäure vorlag; das Gewicht betrug 7.5 g. Das Filtrat gab mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine Trübung; ammoniakalische Chlorbarium-Lösung erzeugte einen geringen Niederschlag, der vielleicht aus gebildetem bernsteinsaurem Barium bestand. In der Flüssigkeit war ferner Alkohol nachweisbar.

Wahrscheinlich ist die Benzoësäure durch Verseifung ihres Äthylesters (Sdp. 213°) entstanden, aus dem die Fraktion zu etwa 60% bestand. Über die Natur des anderen noch vorhandenen, leicht zersetzbaren Körpers muß eine spätere Untersuchung Aufschluß geben.

Die 3. Fraktion vom Sdp.₁₉ 104—160° betrug 1.1 g, sie roch terpenartig. Die 4. Fraktion vom Sdp.₁₉ 160—180° bestand aus 1.8 g einer wasserklaren, schwach gelbrot gefärbten Flüssigkeit, die durch die Eisenchlorid-Reaktion und die Kupfersalz-Bildung als Benzoyl-essigester identifiziert wurde. Bei 180° wurde die Tropfenfolge langsamer und erst bei etwa 200° unter 19 mm Druck gingen wieder rasch Tropfen über; diese waren schwach gelb gefärbt und erstarnten beim Erkalten fast vollständig zu schön weißen Krystallen; später

kamen mit steigender Temperatur immer mehr Tropfen einer nicht krystallisierenden, braunroten Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft tief schwarz wurde. Die Destillation wurde fortgesetzt, bis bei ca. 270° Zersetzung des Rückstandes eintrat; dieser wog 3.5 g. Die 5. Fraktion vom Sdp.₁₉ 180-270° betrug 10.4 g und schied beim Erkalten Krystalle ab. Um diese zu gewinnen, wurde mit etwa 15 ccm trocknem Benzin vom Sdp. 80° versetzt und erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Der in der Kälte auskrystallisierte Körper wurde abfiltriert und mit kaltem Benzin ausgewaschen. Er besteht aus Benzoësäure-anhydrid, das durch den Schmelzpunkt und die Bildung von Benzoësäure-ester beim Kochen mit abs. Alkohol nachgewiesen wurde. Aus der Mutterlauge, die gegen Feuchtigkeit geschützt wurde, krystallisierte nach einwöchigem Stehen Benzoësäure aus. Beim Eindampfen des Filtrats blieben 4.7 g eines braunen Öls zurück, das in geringem Maße Krystalle abschied. Sein Siedepunkt lag unter 22 mm Druck zwischen 205 und 260°, und zwar ging die Hauptmenge zwischen 215 und 225° über. Zur völligen Charakterisierung der verschiedenen Reaktionsprodukte muß der Versuch in größerem Maßstabe wiederholt werden.

Umsetzung des Kalium-essigesters mit Acetylchlorid.

Hauptversuch: Aus 10 g Kalium und 22.5 g Essigester wurde unter Verwendung von 175 ccm Äther die Metallverbindung dargestellt. Dann wurden unter Kühlung 20.1 g Acetylchlorid (= 1 Mol.), in 20 ccm Äther gelöst, langsam zugefügt. Die Reaktion zwischen den beiden Stoffen ist außerordentlich heftig. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunde war die Reaktion in der Hauptsache beendet. Das Reaktionsgemisch blieb gut verschlossen 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs bräunlich gefärbten Salze waren nun rein weiß, die überstehende Flüssigkeit hatte braune Farbe. Mit Hilfe des oben beschriebenen Filtrationsapparates wurde sie von den Salzen getrennt, die dann noch zweimal mit absolutem Äther gewaschen wurden. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit einer Kolonne fraktioniert, bis die Temperatur der abziehenden Dämpfe 45° erreicht hatte. Darauf wurde ohne Anwendung der Kolonne destilliert. Die Temperatur stieg rasch auf 55°, von hier ab langsam bis 76°. In diesem Temperatur-Intervall gingen 15 g über. Das Destillat enthält außer Äther eine erhebliche Menge Alkohol, der durch die Probe mit Benzoylchlorid nachgewiesen wurde, und Essigester. Von 76° stieg die Temperatur ziemlich schnell auf 110°. Zwischen 110 und 140° gingen 8.2 g eines anfangs farblosen, später etwas bräunlich gefärbten Destillates über.

Die Fraktion besteht aus Essigsäure und Essigsäure-anhydrid. Von 140° ab stieg die Temperatur rasch auf 170°. Zwischen 170° und 180° gingen 1.5 g einer nach Acetessigester riechenden Flüssigkeit über.

Um eine Zersetzung bei weiterer Destillation unter normalem Druck zu verhüten, wurde unter 15 mm Druck weiter fraktioniert. Die ersten Tropfen gingen bei 93° (15 mm) über, bei 106—109° (15 mm) destillierte die Hauptmenge, dann stieg die Temperatur bis zu 125°. Von dieser Fraktion wurden 5.4 g erhalten. Sowohl die zwischen 170—180° (760 mm), als auch die zwischen 93—125° (15 mm) übergegangenen Fraktionen gaben starke Eisenchlorid-Reaktion. Sie wurden daher, vereinigt, in 20 ccm Äther gelöst und mit 25 ccm kalter *n*-Natronlauge ausgeschüttelt. Diese läßt beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ein Öl fallen, das mit Äther aufgenommen wurde. Beim Schütteln mit wäßriger Kupferacetat-Lösung bildet sich ein Kupfersalz, von dem 1.3 g erhalten wurden. Es war blaugrün gefärbt. Hier dürfte ein Gemisch des grünen Kupfersalzes des Acetessigesters und des blauen Salzes des Diacetyl-essigesters¹⁾ vorliegen.

Die beim Ausschütteln mit Natronlauge nicht angegriffene ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und, nachdem der Äther abgedampft worden ist, im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 0.7 g gingen zwischen 105—108° (15 mm) insgesamt 3.8 g eines terpenartig riechenden, gelbgrün gefärbten Öles über. Es liegt hier ein ähnlicher Körper vor, wie er bei der Umsetzung des Kalium-essigesters mit Benzoylchlorid in der Fraktion 104—105° (19 mm) enthalten war. Er wurde analysiert.

0.2085 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1520 g H₂O.

Gef. C 53.70, H 8.16.

Der Körper wurde nun einer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen und erwies sich als keineswegs einheitlich. Zwischen 200—210° siedeten 0.6 g, die Hauptmenge, 1.7 g, ging zwischen 211—218° über; darüber siedeten noch 0.5 g.

Es ist weiter zu beschreiben die Behandlung des über 125° (15 mm) siedenden Körpers. Es gingen bis 200° nur spärlich Tropfen über. Das Destillat war ein schweres braunes Oel. Zwischen 215—225° destillierte ein zähes, braunes, ranzig riechendes Oel mit ungesättigten Eigenschaften; Ausbeute 3.1 g. Die zwischen 225—260°

¹⁾ Über Bildung von Diacetyl-essigester, (CH₃CO)₂CH.CO.OC₂H₅, aus Acetessigester bei Einwirkung acetylierender Agenzien vergl. Meyer-Jacobson, Bd. I, 2, S. 1181.

übergehende Fraktion, 0.7 g, scheidet in geringem Maße Krystallsplitter ab. Bei 260° tritt Zersetzung des Kolbeninhaltes ein. Es wurde daher die Destillation nicht weiter fortgesetzt. Eine Isolierung aller Kondensationsprodukte wird auch hier nur möglich sein, wenn die Umsetzung des Kalium-essigesters mit Acetylchlorid in erheblich größerem Maßstabe durchgeführt wird.

Es hat sich erwiesen, daß es von keinerlei Einfluß auf die Bildung der Reaktionsprodukte ist, ob Acetylchlorid im Unterschuß angewandt und dann in die ätherische Suspension der Kaliumverbindung eingetragen wurde, oder ob die Kaliumverbindung zu einer überschüssigen, eisgekühlten, ätherischen Lösung des Acetylchlorids gegeben wurde.

In einem besonderen Versuch wurde in die ätherische Lösung des ursprünglichen Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid auf Kalium-essigester sofort nach der Umsetzung trocknes gasförmiges Ammoniak eingeleitet. Die ätherische Lösung wurde von den Salzen abfiltriert und diese mit warmem Äther gründlich ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers unter Verwendung einer Kolonne ging eine hauptsächlich aus Essigester bestehende Fraktion über. Der Rest siedete bei 220—225°; das Destillat erstarrte krystallinisch und schmolz wieder bei 82°. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften erwies der Körper sich als Acetamid.

Umsetzung des Kalium-essigesters mit Chlor-ameisen-säure-äthylester.

Aus 10 g Kaliumpulver, 22.5 g Essigester und 175 ccm Äther wurde in der vorher beschriebenen Weise der Kalium-essigester dargestellt. Die ätherische Suspension der Metallverbindung wurde in kleinen Portionen zu einer auf 0° gekühlten ätherischen Lösung von 27 g Chlor-ameisensäure-äthylester (statt 27.8 g) in 150 g absolutem Äther gegeben. Es erfolgte sogleich Reaktion, und es schieden sich schwach braun gefärbte Salze aus, während die ätherische Lösung einen scharfen Geruch annahm. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; dann wurden die Salze durch Eingießen in Wasser in Lösung gebracht. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erfolgte unter heftigem Aufschäumen Kohlensäure-Entwicklung und Farbumschlag der wäßrigen Lösung von braun nach gelb. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Dann wurde unter Anwendung einer Kolonne der Äther abgedampft, bis die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 45° zeigten. Der Vorlauf, zwischen 45° und 125° siedend, enthielt

Essigester, dagegen keinen Alkohol, zwischen 125 und 129° ging 11.9 g einer farblosen, klaren, esterartig riechenden Flüssigkeit über. Diese bestand aus Kohlensäure-diäthylester und zeigte bei mehrmaliger Destillation den Sdp. 126°. Von 130° ab stieg die Temperatur rasch auf 196°, von hier ab langsam auf 208°, wobei 2.1 g eines wasserklaren, nach Malonsäureester riechenden Produktes übergingen. Bei 210° trat Zersetzung des im Kolben befindlichen Rückstandes ein. Die zwischen 130 und 210° siedende Fraktion wurde noch einmal fraktioniert und lieferte weitere 1.5 g Kohlensäure-diäthylester und 0.5 g Malonsäure-diäthylester vom Sdp. 198°.

Die Ausbeute an Kohlensäure-diäthylester betrug mithin 13.4 g oder 91 % der Theorie (berechnet auf Chlor-ameisensäure-ester) und an Malonsäureester 2.1 % der Theorie.

Ein zweiter Versuch hatte den Zweck, das außer Kohlensäure-diäthylester entstehende primäre Reaktionsprodukt, das bei der sauren Verseifung in Kohlensäure und Essigester gespalten worden war, näher zu untersuchen.

Aus 3 g Kalium und 6.7 g Essigester wurde die Metallverbindung des letzteren dargestellt. Diese wurde in ätherischer Lösung mit 8.3 g Chlor-ameisensäure-äthylester (der berechneten Menge) unter Kühlung umgesetzt und darauf einige Stunden gekocht. Dann wurden mittels des beschriebenen Trockenfiltrationsapparates die Salze vom Äther getrennt und die vereinigten Ätherauszüge ohne Anwendung einer Kugel destilliert, bis die Temperatur der abziehenden Dämpfe 75° betrug. Im Destillat war weder Alkohol noch Essigester festzustellen. Darauf wurde bei einer Badtemperatur, die bis 80° gesteigert wurde, unter 20 mm Druck der Kohlensäure-diäthylester abdestilliert. Der Rückstand ist ein braunes Öl, das mit 10 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und in eine Lösung von alkoholischer Kalilauge, die aus 1 g Kalium, 40 ccm Alkohol und 1.5 ccm Wasser frisch bereitet war, eingegossen wurde. Es trat sofort Ausscheidung gut ausgebildeter Krystalle ein. Die Flüssigkeit blieb in verschlossenem Kolben 18 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann von den Salzen abfiltriert. Diese bestanden aus Kaliumcarbonat. Bei der Destillation der mit Wasser ausgeschüttelten und dann getrockneten Flüssigkeit wurde eine Fraktion erhalten, die Essigester enthielt.