

Ta-  
K-Wert der

Dauer des ther- misch. Abbaus Stdh.	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$\lambda_1 =$ $\frac{\log c_0 - \lg c_1}{1. \log e}$	M aus $\lambda_1$
0	1435	1404	1383	1367	0.022	35500
10	1420	1380	1348	1321	0.029	20500
15	1440	1376	1324	1280	0.046	8100
20	1452	1351	1269	1199	0.073	3200
25	1465	1303	1171	1064	0.119	1200
30	1472	1230	1041	881	0.183	510
35	1505	1172	921	729	0.255	260
40	1537	1155	867	—	0.291	203
45	1535	1126	828	608	0.316	173
50	1532	1130	832	601	0.310	179
55	1548	1142	839	603	0.310	179

**198. Helmuth Scheibler: Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Säure-ester, über Ester-Kondensation und Substitutions-Reaktionen der Metallverbindungen der Säure-ester (XIV. Mitteil. über die Metallverbindungen der Enol-Formen von Mono-carbonylverbindungen).**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. Mai 1932.)

F. Adickes<sup>1)</sup> hat kürzlich auf meine Ausführungen über die Anlagerung von Natriumalkoholat an Säure-ester<sup>2)</sup> erwidert, die ich vor 5 Jahren im Anschluß an eine Untersuchung „Zur Kenntnis der Essigester-Kondensation“ gemacht hatte. Er hat sich der Mühe unterzogen, „45 Äthylester der aller- verschiedensten Konstitutionen“ daraufhin zu untersuchen, ob sie befähigt sind, „mit alkohol-freiem Natriumäthylat in ätherischer Suspension stabile Anlagerungsverbindungen zu bilden“<sup>3)</sup>, oder vielmehr, ob solche Anlagerungsverbindungen isolierbar sind. Nach seinen Untersuchungen trifft dies nur für eine verhältnismäßig geringe Zahl von Estern (Ameisensäure-ester, Oxalsäure-ester, Trifluor-essigsäure-ester und die  $\alpha$ -Ketosäure-ester) zu. Eine Abhängigkeit der Anlagerungsfähigkeit von der Konstitution konnte er nicht festzustellen.

Diese Frage scheint mir weniger wichtig zu sein, als die Untersuchung der verschiedenartigen Reaktionsfähigkeit von Natriumäthylat mit Säure-estern. Hierüber enthält die ausführliche Experimental-untersuchung von Adickes nur wenige Angaben, da sie sich auf die Einwirkung von Natriumäthylat auf die ätherischen Lösungen der Ester bei Zimmer-Temperatur beschränkt. Der Augenschein lehrt schon ein auffallendes Nachlassen der Reaktionsfähigkeit vom Ameisensäure-ester zum Essigester und weiterhin zum Propionsäure-ester und zum Isobuttersäure-ester. Deshalb ist es nicht

<sup>1)</sup> B. 65, 522 [1932].

<sup>2)</sup> H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. 458, 9 [1927].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 133, 305 [1932].

belle 3.

Membran 4.15.

$\lambda_2 =$ $\frac{\log c_1 - \lg c_2}{1. \log e}$	M aus $\lambda_2$	$\lambda_3 =$ $\frac{\log c_2 - \lg c_3}{1. \log e}$	M aus $\lambda_3$	$[\alpha]_D$	Reduzierend. Zucker in %
0.015	76500	0.011	142000	—37.4°	—
0.023	32500	0.019	47700	—37.6°	—
0.038	11900	0.032	16800	—44.8°	20.4
0.061	4600	0.053	6100	—49.4°	32.0
0.105	1600	0.090	2100	—55.2°	44.2
0.164	640	0.157	699	—62.8°	56.0
0.237	307	0.221	353	—	—
0.283	215	—	—	—68.6°	88.4
0.303	188	0.293	201	—	—
0.302	189	0.309	180	—	—
0.304	186	0.314	175	—	—

verwunderlich, daß der Trimethyl-essigsäure-ester unter den von Adickes innegehaltenen Bedingungen keine Anlagerungsfähigkeit und überhaupt keine Reaktionsfähigkeit zeigt. Beide Eigenschaften stehen sehr wahrscheinlich in nahem Zusammenhange, und es ist nicht richtig, wenn Adickes meint, daß die gegenüber dem Essigester veränderte Konstitution des Trimethyl-essigsäure-esters für die Fähigkeit, Natriumäthylat anzulagern, ohne Bedeutung sei. Ob sich solche Anlagerungsverbindungen der Ester isolieren lassen, hängt natürlich auch davon ab, ob die einzelnen Ester Kondensationsreaktionen eingehen oder nicht. Im ersteren Falle, z. B. beim Essigester, hat man in dem Gemisch der Reaktionsprodukte, auch wenn man unter vorsichtigen Bedingungen gearbeitet und die Reaktion vorzeitig unterbrochen hat, stets bereits eine gewisse Menge von Natriumacetessigester oder Zwischenprodukten dieser bei der Kondensation unter energischen Reaktionsbedingungen schließlich als Hauptprodukt entstehenden Verbindung. Bisher fehlen noch die Methoden, um aus dem Gemisch der z. T. sehr labilen Verbindungen einzelne, wohl definierte, chemische Individuen zu isolieren. Wenn Adickes den Beweis vermißt für das Vorhandensein einer Anlagerungsverbindung zwischen Essigester und Natriumäthylat, die ich aus bestimmten Gründen (s. u.) in dem Gemisch der Reaktionsprodukte angenommen hatte, so ist ihm entgegenzuhalten, daß er ebenfalls keinen Beweis für die Nicht-existenz dieser Verbindung erbringen kann<sup>4)</sup>. Bei den enolisierbaren Estern läßt es sich allerdings bisher noch nicht entscheiden, ob sich zunächst eine Anlagerungsverbindung mit Natriumäthylat bildet, aus der das Ester-Enolat durch nachträgliche Alkohol-Abspaltung hervorgeht, oder ob die Ester-Enolat-Bildung direkt erfolgt, indem der Ester in der Enol-Form (als Säure) mit Natriumäthylat reagiert. Die Möglichkeit, daß beide Reaktionen nebeneinander stattfinden, muß auch noch in Betracht gezogen werden.

<sup>4)</sup> vergl. A. Verley, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 788 (C. 1927, II 1261).

Anders liegen die Verhältnisse bei den nicht enolisierbaren Estern. Zu diesen gehören auch die nach den Untersuchungen von Adickes zur Bildung stabiler und isolierbarer Anlagerungsverbindungen mit Natriumäthylat befähigten Ester. Keine beständigen Anlagerungsprodukte sollen dagegen die gleichfalls nicht enolisierbaren Ester der Trimethyl-essigsäure und der Benzoesäure bilden. Daß aber trotzdem Reaktion zwischen Benzoesäureäthylester und Natriumäthylat erfolgt, allerdings erst bei höherer Temperatur, ergibt sich aus dem Versuch Claisens<sup>5)</sup> (Einwirkung äquimol. Mengen von Ester und Äthylat bei Wasserbad-Temperatur), der von Adickes<sup>6)</sup> wiederholt und durch analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes vervollständigt worden ist. Demnach besteht letzteres allerdings nicht, wie Claisen annahm, aus dem Anlagerungsprodukt von Natriumäthylat an Benzoesäure-ester, sondern aus einem Gemisch von unverbrauchtem Natriumäthylat und Natriumbenzoat. Die erhaltene Menge an letzterem Salz (etwa  $\frac{1}{4}$  Natriumbenzoat gegenüber  $\frac{3}{4}$  Natriumäthylat) ist aber so groß, daß man mit der Erklärung, „Spuren Feuchtigkeit bewirken in der Hitze die Verseifung des Esters“, nicht auskommt. Die Reaktion nimmt vielmehr folgenden Verlauf:  $C_6H_5.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa = C_6H_5.COONa + C_2H_5.OH$ . Bei Anwendung von überschüssigem Benzoesäure-ester wurde eine der Äthylat-Menge entsprechende Menge von Äthylalkohol abgespalten. Das entstandene Äthylen konnte durch Überführung in Äthylbromid nachgewiesen werden. Bei dieser Reaktion kann es sich nicht um eine eigentliche Verseifung des Benzoesäure-esters handeln. Wahrscheinlich entsteht zunächst die Anlagerungsverbindung von Natriumäthylat an den Ester; doch spaltet diese sofort Äthylalkohol und Äthylen ab, wobei Natriumbenzoat zurückbleibt.

Auch bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten auf enolisierbare Säure-ester beobachtet man stets die Bildung von Alkalisalzen der Säuren neben den Ester-Enolaten oder deren Umwandlungsprodukten. Bei der Acetessigester-Synthese wird eine erhebliche Menge von Essigsäure als Nebenprodukt erhalten, und zwar auch dann, wenn das unter milden Reaktionsbedingungen hergestellte trockne Gemisch der Reaktionsprodukte (das bei der Einwirkung von Wasser Keten-acetal liefert) unter vermindertem Druck längere Zeit auf 78° erhitzt worden war, wobei die Natrium-acetessigester-Bildung vollendet wird und die Fähigkeit zur Keten-acetal-Spaltung verloren geht<sup>7)</sup>. Zur Erklärung der Essigsäure-Bildung hatte ich früher im Reaktionsgemisch neben der „Molekülverbindung“ (I) das aus 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Essigester gebildete Anlagerungsprodukt (III) angenommen, das bei der Hydrolyse in Natriumacetat und Alkohol zerfallen sollte. Wenn nun ein solches Anlagerungsprodukt, wie Adickes annimmt, unbeständig ist, was aber noch bewiesen werden müßte, so ist es auch möglich, daß bereits fertig gebildetes Natriumacetat in dem Gemisch der Einwirkungsprodukte von Natriumäthylat auf Essigester enthalten ist.

Was die Frage betrifft, ob das durch Zusammenschluß zweier Essigester-Moleküle entstehende Zwischenprodukt bei der Acetessigester-

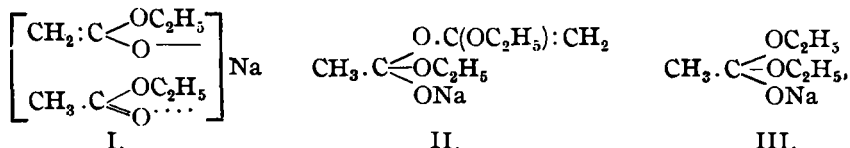
<sup>5)</sup> B. 20, 653 [1887].

<sup>6)</sup> B. 58, 1999 [1925].

<sup>7)</sup> H. Scheibler u. Marhenkel, A. 458, 6 u. 18 [1927].

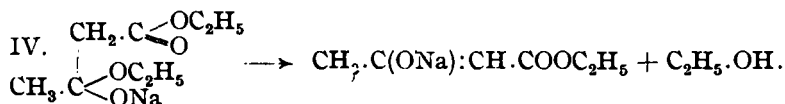
<sup>8)</sup> L. Claisen, B. 38, 714 [1905].

Synthese besser nach meinem Vorschlag als Molekülverbindung (I) oder aber nach Claisen<sup>9)</sup> als Anlagerungsverbindung (II) zu formulieren ist,

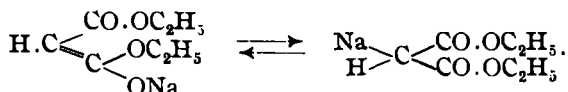


so würde ein tatsächlich erbrachter Beweis für die Unbeständigkeit der Anlagerungsverbindung von Natriumäthylat an Essigester (III) auch dafür sprechen, daß die analog gebaute Verbindung (II) nicht stabil ist. — Im übrigen stimme ich mit Claisen<sup>9)</sup> überein: „Aus dem angenommenen Zwischenprodukt (II) kann auch die von H. Scheibler und Ziegner entdeckte Nebenbildung von Keten-acetal ungezwungen erklärt werden“. — Die Keten-acetal-Spaltung des Zwischenproduktes ist nämlich der wesentlichste Punkt der ganzen Betrachtung, was gegenüber Bemerkungen von Adickes<sup>10)</sup> und W. Hückel<sup>11)</sup> ausdrücklich festgestellt sei.

Adickes bemängelt, die von mir vorgeschlagene direkte Alkohol-Abspaltung zwischen dem Äthylat des Ester-Moleküls und der  $:\text{CH}_2$ -Gruppe des Enolat-Moleküls beim Übergang der Molekülverbindung I in Natrium-acetessigester. Der Reaktionsverlauf wird verständlich, wenn eine aus I entstehende Zwischenphase (IV) angenommen wird:



In den von W. Hückel<sup>12)</sup> geäußerten Ansichten über die Ester-Kondensation vermag ich keinen Fortschritt gegenüber den Auffassungen von Michael, Nef, Claisen, W. Wislicenus, K. H. Meyer und anderen Forschern zu erblicken. Hückel geht auf die alte Vorstellung zurück, daß während des Kondensationsvorganges eine C-Natriumverbindung des Essigesters reagiert. Diese soll sich im Gleichgewicht mit der Enol-Form (der O-Natriumverbindung) befinden. Auch den Natrium-Malonester faßt Hückel als tautomere Substanz auf:



Bei Substitutionsreaktionen soll die C-Metallverbindung reagieren, wodurch die hier ausschließlich erfolgende Bildung von C-Substitutionsprodukten erklärt wird. Hückel beruft sich auf die von W. Wislicenus<sup>13)</sup>

<sup>9)</sup> Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl. [1928], S. 516 (die Bearbeitung des Acetessigster-Problems rührt von Claisen her, vergl. Vorwort zu diesem Lehrbuch).

<sup>10)</sup> B. 65, 524, Z. 5 v. u.

<sup>11)</sup> W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie (1931), Bd. I, S. 188, Anm. 3.

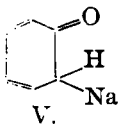
<sup>12)</sup> a. a. O. S. 186 u. 198.

<sup>13)</sup> W. Wislicenus, „Die Umsetzung der Metallverbindungen tautomerer Substanzen, ein unlöstes Problem“, Ztschr. angew. Chem. 34, 257 [1921].

entwickelten Ansichten. Es trifft nicht zu, daß sich die von diesem Forscher vertretene Auffassung der Tautomerie beim Acetessigestern und verwandten Substanzen mit Hückels Ansichten deckt. Ersterer widerspricht vielmehr ausdrücklich der Annahme verschiedener desmotroper Salzformen. Nach ihm gilt es als Regel, daß „das Metallatom den negativsten Bestandteil der tautomeren Gruppe, also das Sauerstoffatom, als Bindungsstelle“ aufsucht. Auch Claisen<sup>14)</sup> schreibt: „Die ursprüngliche Annahme der Zwischenbildung von *C*-natrierten Essigestern ( $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CHNa}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) ist später allgemein verlassen worden. Entscheidend für die Aufgabe dieser Ansicht war die Feststellung, daß manche Ester-Kondensationen sich schon mit alkoholischem Natriumäthylat bewirken lassen, unter Bedingungen also, bei denen die Entstehung von *C*-Natrium-Derivaten völlig ausgeschlossen ist“. Das gilt in erster Linie vom Malonester. Die von Hückel kritisierte „zweifelloso gefühlsmäßig vorhandene Scheu vor Formeln mit Kohlenstoff-Metall-Bindung“ braucht deshalb nicht „einer späteren Generation von Michael eingepflichtet worden zu sein“, sondern hat ihre guten Gründe. Daß die von Hückel angeführten älteren Chemiker (Victor Meyer und Baeyer) bei den heteropolaren Metallverbindungen des Acetessigesters und verwandter Substanzen eine Bindung des Metallatoms am Kohlenstoff gegenüber der am Sauerstoff vorgezogen haben, ist darauf zurückzuführen, daß zu dieser Zeit die wahren, homöopolaren metallorganischen Verbindungen nur sehr unvollkommen bekannt waren.

Die *C*-Substitution kann übrigens auch ohne das Additionsschema Michaels bei Annahme von *O*-Metallverbindungen sehr wohl erklärt werden<sup>15)</sup>.

Hückel<sup>16)</sup> geht sogar so weit, ebenso wie bei den Enolaten bei den Phenolaten eine tautomere und also hier ortho-chinolide Form (V) anzunehmen, die bei den Umsetzungen mit Halogenalkylen in nicht-dissoziierten Medien in Betracht käme<sup>17)</sup>. Eine solche Formulierung des Natrium-phenolats steht nicht allein mit den Affinitätsverhältnissen zwischen Natrium einerseits und Kohlenstoff und Sauerstoff andererseits im Widerspruch, wie es oben schon bei den aliphatischen Enolaten zum Ausdruck gebracht wurde, sondern verträgt sich darüber hinaus auch nicht mit der Stabilität des Benzolringes.



### Beschreibung des Versuches.

150 g Benzoesäure-äthylester (1 Mol.) wurden mit 34 g Natriumäthylat (0.5 Mol.) in einem mit Ableitungsrohr verbundenen Kolben im Ölbad erhitzt. Als die Temperatur im Laufe von 2 Stdn. auf 160° gestiegen war, begann die Destillation einer niedrigsiedenden Flüssigkeit und gleichzeitig eine Gasentwicklung. Das Gas entfärbte Brom unter Bildung von Äthylenbromid; es bestand also aus Äthylen. Die Reaktion wurde 6 Stdn. bei 160–170° fortgesetzt. Zum Schluß wurde etwa 10 Min. mit der Wasserstrahl-Luftpumpe gesaugt und so die letzten Reste der niedrigsiedenden

<sup>14)</sup> L. Claisen, in Richer-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen a. a. O.

<sup>15)</sup> vergl. z. B. W. Wislicenus, a. a. O. <sup>16)</sup> a. a. O., S. 184.

<sup>17)</sup> L. Claisen u. Tietze, B. **59**, 2346, 2349 [1926]; L. Claisen, A. **442**, 226 Anm. [1925].

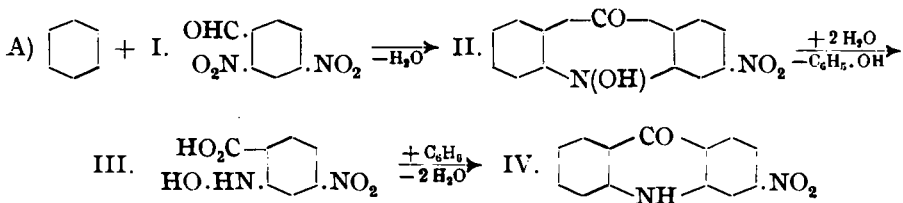
Flüssigkeit übergetrieben. Bei erneuter Destillation gingen 20 g bei 78° über. Es handelt sich um Äthylalkohol. — Der Rückstand im Kolben wurde mit Äther und Wasser behandelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung, wozu 75 ccm *n*-Schwefelsäure erforderlich waren, wurden 45.5 g Benzoesäure erhalten. 5.1 g Natriumäthylat waren also noch nicht in Reaktion getreten, und daher wurde auch eine entsprechend geringere Menge von Benzoesäure erhalten.

### 199. Kurt Lehmstedt: Der wahre Verlauf der Synthese von 3-Nitro-acridonen nach I. Tanasescu (X. Mitteil. über Acridin)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Vor einigen Jahren hat I. Tanasescu<sup>2)</sup> über eine neue Darstellungsweise von 3-Nitro-acridonen berichtet, die darin besteht, daß man den 2,4-Dinitro-benzaldehyd (I) mittels konz. Schwefelsäure mit Benzol oder Halogen-benzolen kondensiert. Er sucht diese merkwürdige Synthese dadurch zu erklären, daß er folgenden Verlauf der Reaktion annimmt:



Zuerst soll das 3-Nitro-*N*-oxy-acridon (II) entstehen und dann zu Phenol und 4-Nitro-2-hydroxylamino-benzoesäure (III) hydrolysiert werden. Diese Säure soll sich darauf mit Benzol zum 3-Nitro-acridon (IV) kondensieren.

Gegen diese von Tanasescu vermutete Reaktionsfolge erheben sich schwere Bedenken: Bisher ist keine Tatsache bekannt, welche auf eine leichte Ringspaltung eines *N*-Oxy-acridons<sup>3)</sup> schließen läßt. Sodann aber gelingt es nicht, das als zweites Spaltprodukt von (II) angenommene Phenol bzw. dessen Sulfonsäure im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Allerdings könnte das Phenol seinerseits wieder mit dem Aldehyd reagieren. Aber auch bei der Darstellung des 3-Nitro-7-chlor-acridons konnte kein Chlorphenol gefunden werden. Ferner würde sich die hypothetische Säure III unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen viel eher in eine 4-Nitro-5-oxy-anthranilsäure umlagern<sup>4)</sup>, als sich mit Benzol zum 3-Nitro-acridon (IV) zusammenschließen.

Aber selbst wenn man diese Möglichkeit zugäbe, so müßte bei der Umsetzung des Chlor-benzols mit 2,4-Dinitro-benzaldehyd eine 4'-Chlor-

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: B. 65, 834 [1932].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 41, 528 [1927].

<sup>3)</sup> A. Kliegl, A. Fehrle, B. 47, 1629 [1914]; Th. Beck, Dissertat., Tübingen 1923.

<sup>4)</sup> E. Bamberger, B. 33, 3600 [1900].