

87. F. Krollpfeiffer und A. Rosenberg: Über die Einwirkung von Alkalimetallen auf Dialkyl-malonsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1936.)

Während die Einwirkung von Alkalimetallen auf Ester, die an dem der veresterten Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom noch bewegliche Wasserstoffatome besitzen, häufig Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen ist, liegen über die Einwirkung von Alkalimetallen auf nicht enolisierbare Ester nur vereinzelte Beobachtungen vor. Nach Bouveault und Locquin¹⁾ führt die Einwirkung von Natrium auf Trimethylessigsäure-methylester glatt zum Pivaloin, dem entsprechenden Acyloin. Die Einwirkung von Natrium auf Benzoesäure-ester ist in neuerer Zeit eingehend von F. F. Blicke²⁾ untersucht worden. Hiernach reagiert Benzoesäure-phenylester in ätherischer Lösung mit Natrium zunächst wahrscheinlich unter Bildung eines den Metallketylen entsprechenden Zwischenproduktes I, das ebenso wie sein Dimerisationsprodukt nicht isoliert werden konnte. Letzteres soll unter Abspaltung von Natriumphenolat Benzil bilden, auf dessen weitere Umsetzung mit dem Alkalimetall das Auftreten geringer Mengen Benzoin unter den Reaktionsprodukten zurückzuführen sein soll. Sowohl die Umsetzung des Trimethyl-essigsäure-methylesters wie auch die der Benzoesäure-ester mit Natrium gehen nur sehr langsam vor sich. Im Gegensatz hierzu beobachteten wir bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Dialkyl-malonsäure-ester teilweise sogar stürmische Reaktion.

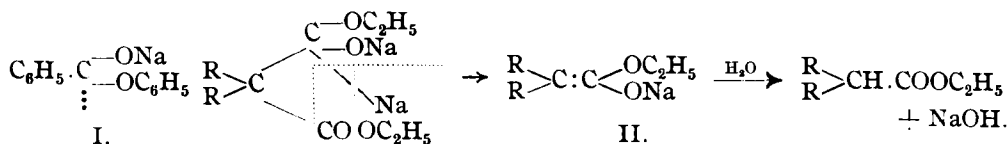
Dimethyl-malonsäure-diäthylester reagiert sowohl mit einer Suspension von pulverisiertem Natrium in Äther als auch mit einer solchen von Kalium außerordentlich lebhaft, während die Einwirkung von Diäthyl-malonsäure-diäthylester nur bei Verwendung von Kalium stürmisch verläuft. Bei der letzteren Umsetzung färbt sich zu Anfang das Kalium vorübergehend kurze Zeit indigoblau, worauf es sehr schnell in ein schmutzig graublaues Pulver übergeht. Bei der Einwirkung von Dimethyl-malonsäure-diäthylester auf Natrium entsteht, neben farblosen Ausscheidungen, schließlich ein braunes Produkt. Reine tieffarbige Zwischenprodukte konnten aber bei diesen Umsetzungen nicht gefaßt werden, was durchaus verständlich ist, da durch Addition des Alkalimetalls entstehende, dem durch Formel I wiedergegebenen Typ analoge Zwischenprodukte sich wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit in verschiedener Richtung stabilisieren können. Wir haben uns deshalb auf die Isolierung der stabilen Endprodukte dieser Umsetzungen, wie man sie nach Zersetzung der Reaktionsgemische mit Wasser erhält, beschränken müssen.

Das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Dimethyl-malonsäure-diäthylester wies auf die Eliminierung einer Carboxylgruppe hin. Durch Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte konnten wir in manchen Fällen rund 95% der Menge an Kohlenoxyd fest-

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 643 [1906]. Ferner: Scheibler u. Emden, Über die Bildung von 1.2-Keton-alkoholen (Acyloinen) und 1.2-Diketonen bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf Fettsäure-ester, A. **434**, 265 [1923]; Snell u. Elvain, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 750 [1931].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 229 [1925]; Scheibler u. Voß, B. **53**, 392 [1920] u. a. a. O.; Adickes, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 325 [1932].

stellen, wie sie bei quantitativem Verlauf der Abspaltung einer Carboxylgruppe in dieser Form hätte entstehen müssen. Bei Annahme eines Reaktionsverlaufes im Sinne des Schemas II mußte als weiteres Reaktionsprodukt die entsprechende Menge Isobuttersäure-äthylester gebildet werden. Tatsächlich fanden wir diesen auch unter den Reaktionsprodukten, allerdings



in einer Menge von nur 36% d. Th. Diese Minder-ausbeute ist zum Teil sicherlich durch weitere Umsetzungen des Isobuttersäure-äthylesters mit Natrium bedingt³⁾, andererseits aber auch durch seine große Flüchtigkeit. Infolge der letzteren ging selbst beim Abdestillieren an einer gut wirkenden Widmer-Kolonnen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Äther Isobuttersäure-äthylester über. Hinzukommt noch die Bildung saurer Reaktionsprodukte durch Verseifung des Dimethyl-malonsäure-diäthylesters. Durch Verwendung schwerer verseifbarer Dialkyl-malonsäure-ester sollte die Bildung saurer Reaktionsprodukte möglichst niedrig gehalten werden; gleichzeitig mußte als Vorbedingung für erfolgreiche Aufarbeitung der neutralen Reaktionsprodukte die Bildung schwerer flüchtiger Dialkyl-essigester angestrebt werden. Wir haben unsere Untersuchungen deswegen hauptsächlich am Diäthyl- und Di-*n*-propyl-malonsäure-diäthylester durchgeführt. Beide sind ja nach Michael⁴⁾ wesentlich schwerer verseifbar als der Dimethyl-malonsäure-ester.

Die besten Ausbeuten an Diäthyl-essigsäure-äthylester erhielten wir bei Einwirkung von einem Mol Diäthyl-malonsäure-diäthylester auf zwei Atome Alkalimetall. Unter diesen Bedingungen war bei Verwendung von Kalium die Reaktion nach Abklingen der ersten stürmischen Einwirkung beendet, während bei Anwendung von Natrium die maximalen Ausbeuten an Diäthyl-essigester, wie auch an Kohlenoxyd erst nach etwa 6-stdg. Sieden (Äther als Verdünnungsmittel) unter Rückfluß erreicht wurden. Bei Anwendung von Kalium betrug die entwickelte Menge Kohlenoxyd nur rund $\frac{1}{3}$ der dem isolierten Diäthyl-essigsäure-äthylester entsprechenden. Die Ausbeute an letzterem erreicht etwa 30% d. Th. Bei Verwendung von Natrium konnten bei einer Entwicklung von 85% d. Th. an Kohlenoxyd im Durchschnitt 46% Diäthyl-essigsäure-äthylester isoliert werden. Bei den mit Kalium durchgeführten Versuchen war der Anteil an sauren Reaktionsprodukten beträchtlicher. Den Hauptbestandteil dieser Fraktion bildete Diäthyl-malonsäure-monoäthylester in einer durchschnittlichen Menge von 14% d. Th.

Über die quantitative Entwicklung von Kohlenoxyd aus einer heißen Lösung von Diphenylcarbonat und anderen, nicht po-

³⁾ Brüggemann, A. **246**, 145 [1888]; Hantzsch, A. **249**, 54 [1888]; Barylowitsch, B. **28**, 2464 [1895]; Bouveault u. Locquin, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 631 [1906].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 546 [1905]; Dumesnil, Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 1043 [1921].

laren Carbonaten in Xylol bei der Einwirkung von metallischem Natrium haben Bowden und John⁵⁾ berichtet. Diese findet nach unseren Beobachtungen auch in siedender ätherischer Lösung des Diphenylcarbonats bei Einwirkung von Natrium statt, während das Diphenylcarbonat mit Kalium-Pulver unter diesen Bedingungen nicht reagiert. Wir glaubten nun zunächst durch dieses stark unterschiedliche Verhalten von Kalium und Natrium Kohlensäure-estern gegenüber die Entwicklung der wesentlich geringeren Menge Kohlenoxyd bei der Einwirkung von Kalium auf Dialkyl-malonsäure-ester erklären zu können, haben doch Cope und Elvain⁶⁾ die Abspaltung von Äthylcarbonat und Bildung von Dialkyl-essigsäureestern beim Erhitzen von disubstituierten Malonsäure-estern mit Natriumäthylat, allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen (200—250°), festgestellt. Die Annahme, die Spaltung von Dialkyl-malonsäure-estern durch Alkalimetall sei durch intermediäre Bildung von Alkylat bedingt, ist aber wenig wahrscheinlich, nachdem wir nach 6-stdg. Einwirkung einer siedenden, ätherischen Suspension von Natriumäthylat auf Diäthyl-malonsäure-diäthylester 80% desselben unverändert wiedergewinnen konnten. Auch für die Bindung des Kohlenoxyds bei der Einwirkung von Kalium durch Bildung von Kohlenoxyd-kalium ließen sich ebenso wenig experimentelle Unterlagen gewinnen, wie für die Aufnahme desselben durch während der Reaktion gebildetes Kaliumäthylat⁷⁾.

Über den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf disubstituierte Malonsäure-ester lassen sich also zur Zeit keine näheren Angaben machen. In vielen Fällen wird man aber durch Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen disubstituierter Malonsäure-ester diese bequem in einem Arbeitsgang in die entsprechenden disubstituierten Essigester überführen können. Die Ausbeuten an Dialkyl-essigsäure-äthyl-estern aus den entsprechenden Dialkyl-malonsäure-diäthylestern betrugen bei unseren Versuchen 36% d. Th. für den Dimethyl-, 46% für den Diäthyl-, 61% für den Di-*n*-propyl- und 38% für den Dibenzyl-essigsäure-äthylester.

Der I.-G.-Chemiker-Hilfe sind wir wegen Ermöglichung der Teilnahme des Zweitgenannten von uns an unserer Arbeit, der Osann-Beulwitz-Stiftung der Universität Gießen für Unterstützung mit Mitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

In einem mit Einleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben suspendierte man das pulverisierte Alkalimetall in der auf den umzusetzenden Malonester bezogenen 4-fachen Menge absol. Äther. Gegen Zutritt von Feuchtigkeit war die Apparatur durch Chlorcalcium-Röhrchen geschützt. An den Kühler schloß sich der für die Aufnahme des Kohlenoxyds bestimmte Gasometer. Nach Ersetzen der in der Apparatur vorhandenen Luft durch trocknen Stickstoff ließ man den umzusetzenden Malonester so schnell zufließen, daß der Äther heftig siedete, worauf in der Regel noch 6 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt wurde. Den

⁵⁾ Nature **129**, 833 [1932]. Ferner Lux, B. **62**, 1826 [1929]; Weidmann, A. **36**, 300 [1840].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4319 [1932].

⁷⁾ vergl. hierzu M. Berthelot, Ann. Chim. Physique [3] **61**, 643 [1861].

in der Apparatur verbliebenen Gasrest trieb man zum Schluß mit trockenem Stickstoff in den Gasometer über und entfernte schon durch Waschen mit Wasser im Gasometer die Hauptmenge der übergegangenen Äther-Dämpfe. Nach Feststellung des hiernach verbliebenen Gasvolumens wurde es in der üblichen Weise analysiert, wobei Reste von Äther-Dampf mit konz. Schwefelsäure absorbiert wurden. Verzichtet man für präparative Zwecke auf die Analyse der Abgase, so vereinfacht sich die Apparatur entsprechend, auch ist hierbei das Arbeiten in einer Stickstoff-Atmosphäre nicht erforderlich. Der im Kolben verbliebene Ansatz wurde durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zersetzt, die alkalische Lösung nach 4-maligem Ausäthern mit Schwefelsäure angesäuert und die gebildeten Säuren ebenfalls in Äther aufgenommen. Beide Äther-Auszüge wurden nach Trocknen über Natriumsulfat durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet. Versuche, beim Arbeiten mit Natrium durch Verwendung von siedendem Xylol als Verdünnungsmittel die Reaktionsdauer abzukürzen, hatten keinen Erfolg, da hierbei infolge weiterer Umsetzungen der Reaktionsprodukte nur inkonstant siedende, gelbe Fraktionen erhalten wurden.

Versuche mit Dimethyl-malonsäure-diäthylester.

Das verwandte Kahlbaum-Präparat siedete nach Vorbehandlung nach Michael⁸⁾, 1-stdg. Schütteln mit 25-proz. Kalilauge, bei 12 mm Hg von 83—83,5°. Unter sehr lebhafter Reaktion ging das Natrium nach anfänglicher Verfärbung über rot und unter gleichzeitiger Abscheidung farbloser Produkte in eine braune Masse über, die noch unverändertes Natrium enthielt. Ein Ansatz von 4.6 g Natrium und 18.8 g Dimethyl-malonsäure-diäthylester entwickelte 2053 ccm Kohlenoxyd (0°, 760 mm) = 95.3% d. Th. bei Berücksichtigung des wiedergewonnenen unveränderten Malonesters. Die fraktionierte Destillation der neutralen Anteile an einer gut wirkenden Widmer-Kolonne lieferte 3.5 g Isobuttersäure-äthylester (Sdp. 109—109.5°), dessen Menge sich noch um 0.5 g erhöhte. Dieser letzte Anteil wurde durch Versetzen der Alkohol-Fraktion (74—81°) mit Wasser abgeschieden. 0.7 g Dimethyl-malonsäure-diäthylester wurden unverändert zurückgewonnen. Unter Berücksichtigung dieses Anteiles beträgt die Ausbeute an Isobuttersäure-äthylester 35.8%. Der saure Anteil betrug 2.6 g und wurde nicht näher untersucht.

Versuche mit Diäthyl-malonsäure-diäthylester.

Einwirkung von Kalium: Bei Aufarbeitung eines Ansatzes von 7.8 g Kalium und 21.6 g Diäthyl-malonsäure-diäthylester (Sdp.₁₅ 109—111°) direkt nach Abklingen der stürmischen Reaktion betrug die Menge des entwickelten Kohlenoxyds 232 ccm (0°, 760 mm) = 10.4% d. Th., die des Diäthyl-essigsäure-äthylesters (Sdp.₁₄ 48—50°) 4.3 g = 29.8%. Vom sauren Anteil (5.5 g) gingen bei der Destillation unter 3 mm Hg von 122—126° 2.7 g Diäthyl-malonsäure-monoäthylester über. Ein Ansatz mit denselben Mengen, der nach Abklingen der Reaktion noch 6 Stdn. im Sieden gehalten war, lieferte 250 ccm CO (0°, 760 mm) = 11.2%, 4.55 g Diäthyl-essigsäure-äthylester = 31.5% und 2.3 g Diäthyl-malonsäure-monoäthylester aus 5.8 g saurem Anteil.

⁸⁾ a. a. O.

Einwirkung von Natrium: Nach 9-stdg. Einwirkung von 4.6 g Natrium auf 21.6 g Diäthyl-malonsäure-diäthylester bei Siedetemperatur des Äthers waren gebildet 1913 ccm Kohlenoxyd (0° , 760 mm) = 85.4% d. Th., 6.7 g Diäthyl-essigsäure-äthylester = 46.5%, 2 g im Vakuum inkonstant siedende saure Anteile. Bei der fraktionierten Destillation der neutralen Produkte auftretende gelbe Fraktionen deuten auf Bildung von α,α -Diketoverbindungen hin. Einheitliche Substanzen konnten aber aus diesen Anteilen nicht isoliert werden.

Der bei vorstehenden Versuchen isolierte Diäthyl-essigsäure-äthylester, über dessen Natur nach dem Ergebnis der Verbrennung und nach seinem Siedepunkt (14 mm, $49-50^{\circ}$, Saizew⁹⁾ 151°) kaum noch ein Zweifel bestehen kann, wurde durch Verseifung zur Diäthyl-essigsäure (Sdp.₁₅ $95-95.5^{\circ}$, Grignard¹⁰⁾: Sdp.₁₃ $90-91^{\circ}$) und Überführung der letzteren in ihr Anilid noch weiter identifiziert. Das nach Freund und Herrmann¹¹⁾ gewonnene Diäthyl-acetylchlorid siedete von $135-138^{\circ}$. Das daraus bereitete Anilid schmolz, nach Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 126° (Freund und Fleischer¹²⁾: $126-127^{\circ}$).

Der erhaltene Diäthyl-malonsäure-monoäthylester wurde, außer durch Verbrennung und Siedepunkt (2 mm $119-120^{\circ}$, Dumesnil¹³⁾: Sdp.₁ $115-120^{\circ}$), noch durch Überführung in Diäthyl-essigsäure-äthylester identifiziert. Nach durch 3-stdg. Erhitzen bewirkter Kohlendioxyd-Abspaltung erhielten wir aus 6.4 g Diäthyl-malonsäure-monoäthylester 4.1 g Diäthyl-essigsäure-äthylester.

Versuche mit Di-*n*-propyl-malonsäure-diäthylester.

Ein durch stufenweise Propylierung von Malonsäure-diäthylester unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Michael¹⁴⁾ gewonnenes Präparat siedete unter 12 mm von $125-126^{\circ}$.

Einwirkung von Kalium: Nach 6-stdg. Sieden eines Ansatzes von 7.8 g Kalium und 24.4 g Di-*n*-propyl-malonsäure-diäthylester war das Kalium unter Entwicklung von 260 ccm Kohlenoxyd (0° , 760 mm) = 11.6% d. Th. in eine dunkelbraune, von farblosen Bestandteilen durchsetzte Masse übergegangen. Die Aufarbeitung der neutralen Reaktionsprodukte lieferte 6.4 g Di-*n*-propyl-essigsäure-äthylester (Sdp.₁₃ $76-78^{\circ}$, Koller u. Kandler¹⁵⁾: 183°) = 37.2%. Von 4.2 g sauren Anteilen gingen unter 3 mm 2.3 g von $135-136^{\circ}$ über, die nach mehrtägigem Stehen zum größten Teil erstarrten. Nach Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz der so erhaltene Di-*n*-propyl-malonsäure-monoäthylester bei $43-44^{\circ}$.

0.0367 g Subst.: 0.0825 g CO₂, 0.0304 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₄. Ber. C 61.1, H 9.3. Gef. C 61.3, H 9.3.

Einwirkung von Natrium: Unter den entsprechenden Verhältnissen wie oben erhielten wir unter Entwicklung von 1863 ccm Kohlenoxyd (0° , 760 mm) = 83.2% d. Th. nach Bildung eines schokoladenbraunen Zwischenproduktes 10.5 g Di-*n*-propyl-essigsäure-äthylester = 61%. Der saure Anteil betrug nur 0.75 g.

⁹⁾ A. **193**, 352 [1878].

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **29**, 955 [1900].

¹¹⁾ B. **23**, 189 [1890].

¹²⁾ A. **374**, 333 [1910].

¹³⁾ a. a. O.

¹⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 551 [1905].

¹⁵⁾ Monatsh. Chem. **58**, 234 [1931].

Die durch Verseifung des erhaltenen Di-*n*-propylessigsäure-äthylesters gewonnene Säure destillierte unter 15 mm von 123—124.5° (Koller und Kandler: 218°). Sie wurde über das nach Leroide¹⁶⁾ hergestellte Säure-chlorid (Sdp.₁₄ 68—69°) in das Di-*n*-propyl-acetanilid übergeführt. Es schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 102—103°.

0.0388 g Sbst.: 0.1094 g CO₂, 0.0331 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 741 mm).

C₁₄H₂₁ON. Ber. C 76.7, H 9.7, N 6.4.

Gef. „ 76.9, „ 9.6, „ 6.6.

Versuche mit Dibenzyl-malonsäure-diäthylester.

Ein nach der Vorschrift von Maxim¹⁷⁾ gewonnenes Präparat siedete unter 2 mm von 192—193°.

Einwirkung von Kalium: 7.8 g Kalium und 34 g Dibenzyl-malonsäure-diäthylester reagierten bei 15—20° nur mäßig miteinander, erst bei der Siedetemperatur des Äthers trat lebhaftere Reaktion ein. Nach 6 Stdn. hatte sich das Kalium in eine schwarze Masse verwandelt, die noch viel unverändertes Metall enthielt, die Lösung war dunkelbraun. 103 ccm Kohlenoxyd (0°, 760 mm) = 4.6%. Aus dem neutralen Reaktionsprodukt konnten 8.7 g = 32.5% Dibenzyl-essigsäure-äthylester (Sdp.₂ 167—169°) durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Als saurer Anteil wurden 8.3 g eines zähen, braunen Öles erhalten, bei dessen Destillation (CO₂-Abspaltung) unter 2 mm Hg 4.9 g teilweise erstarrendes Produkt übergingen. Nach Abpressen auf Ton hinterblieben 3.2 g rohe Dibenzyl-essigsäure, die nach Umkrystallisieren aus Petroläther den von Dieckmann¹⁸⁾ angegebenen Schmp. 89—90° besaß.

Einwirkung von Natrium: 4.6 g Natrium reagierten unter gleichen Bedingungen wie oben unter Entwicklung von 1300 ccm Kohlenoxyd (0°, 760 mm) = 58% d. Th.; Dibenzyl-essigsäure-äthylester konnten 10.2 g = 38.1% isoliert werden, die durch Verseifung zur Dibenzyl-essigsäure vom Schmp. 89—90° identifiziert wurden. Der saure Anteil betrug nur 0.6 g.

¹⁶⁾ Ann. chim. [9] **16**, 354 [1920].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 1025 [1926]. Dolique, Ann. chim. [10] **15**, 455 [1931].

¹⁸⁾ B. **41**, 1266 [1908].