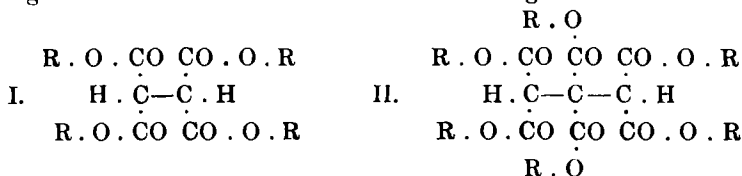


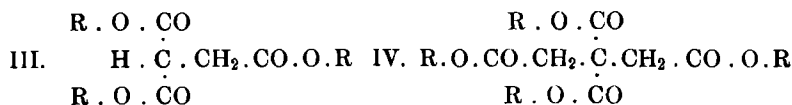
229. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
VII. Kuppelung von Malonsäureestern mittels einfacher Bindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
 (Eingegangen am 27. April.)

Dass die Umsetzung des Natriummalonsäurediäthylesters mit Chlormalonsäurediäthylester nur zur Bildung des vierbasischen Gebildes (I) führt und nicht zum Theil die Verbindung II durch zweimaligen Eintritt des Chlormalonesterrestes erzeugt:



ist früher ¹⁾ in überzeugender Weise klargelegt worden. Auch anderweitige Combinationen, die angewendet wurden, um zu dem sechs-basischen Ester (II) zu gelangen, erwiesen sich als erfolglos. Nachdem ich nun kürzlich ²⁾ nachgewiesen habe, dass der Chlor- und Bromessigsäureäthylester auch bei der Umsetzung mit Mononatriummalonsäurediäthylester doppelt reagirt, so dass neben III das Gebilde IV entsteht:



musste im Sinne meiner dynamischen Hypothese der Unterschied in diesen Verkettungsreactionen (II und IV) aus den durch den Zuwachs der Gruppen $\cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ bedingten vermehrten Collisionen zu erklären sein. Betrachtet man den oben sub II formulirten sechs-basischen Ester auf seine »kritischen Positionen« hin, so sieht man, dass die Gruppen $\cdot \text{O} \cdot \text{R}$ mehrfach die Stellen, 1 — 5, 1 — 6 und 1 — 7 besetzen. Es erschien mir nun nicht unmöglich, dass der Verkettungswiderstand, der sich aus diesen Collisionen 1—5 und 1—6 ergibt, überwunden werden könnte, wenn man R möglichst klein wählt, d. h. dass die Bildung des sechsbasischen Esters unter gleichen Bedingungen bei der Combination der Aethylester zwar ausbleibe, bei Verwendung der Methylester aber eintrete. Dieser vorausge-

¹⁾ M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 214, 68; C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte 16, 1046; 17, 2781.

²⁾ l. c. 29, 966; vergl. auch die von Reissert (l. c. 29, 633) inzwischen genauer studirte Umsetzung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Natriummalonsäureester.

sehene Unterschied in der »Fernwirkung« zwischen Methyl und Aethyl ist in der That vorhanden, wie die folgenden Versuche zeigen.

Ich führte die Umsetzungen durch unter Benutzung der gebromten Ester, da hierdurch zugleich die Frage beantwortet werden konnte, ob der Brommalonsäurediäthylester anders reagire als der Chlormalonsäurediäthylester.

Verwendet wurde Malonsäurediäthyl- und dimethylester von C. A. F. Kahlbaum, Monobrommalonsäurediäthylester ¹⁾: Sdp. 130—135° bei 20 mm; Bromgehalt 34.62 pCt. (ber. 33.47); Monobrommalonsäuredimethylester: Sdp. 115—118° bei 10 mm; Bromgehalt 39.05; 38.80 pCt. (ber. 37.91 pCt.).

Die Brombestimmungen deuten darauf hin, dass die Bromirung in beiden Fällen etwas weiter gegangen ist. Es gelang auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Brommalonsäuredimethylesters den Dibrommalonsäuredimethylester zu isoliren. Derselbe schied sich bei längerem Stehen krystallinisch ab und stellte, aus einem Gemisch von Ligroin und Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 67° dar; Bromgehalt: 56.27 pCt. (ber. 55.17).

I. Angewendet: 4.6 g Natrium, 50 g Aethylalkohol, 32 g Malondiäthylester, 48 g Brommalondiäthylester. Die Reaction wurde unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort neutral.

Das Hauptproduct war der bekannte Acetylentetracarbonsäureester, Schmp. 76°. Aus den Mutterlaugen desselben resultirten 26.6 g Oel. Diese gaben bei der Rectification (17 mm) folgendes Bild:

I. 100—110°: 3.7 g	VI. 150—160°: 0.3 g	XI. 200—210°: 1.0 g
II. 110—120°: 1.3 »	VII. 160—170°: 0.8 »	XII. 210—220°: 0.9 »
III. 120—130°: 0.6 »	VIII. 170—180°: — »	XIII. 220—230°: 7.3 »
IV. 130—140°: 0.5 »	XI. 180—190°: 0.4 »	XIV. 230—240°: 1.7 »
V. 140—150°: 0.3 »	X. 190—200°: 1.0 »	XV. 240—250°: 4.7 »

Der Rückstand betrug 1.0 g. Zersetzung hat also bei der Destillation nicht stattgefunden.

Wäre die Verkettung zum sechsbasischen Ester in grösserer Menge eingetreten, so hätten die Fractionen I und II die entsprechende Menge regenerirten Malonsäureester enthalten müssen. Ihre Mengen sind aber relativ gering. Die Fractionen X—XIII lieferten reichlich Krystalle, die sich als ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) und Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) erwiesen. Letzterer Ester, der namentlich den Hauptbestandtheil der Fraction XIII ausmachte, dürfte wohl dadurch entstanden sein, dass der verwendete Brommalonester (s. oben) eine kleine Menge Dibrommalonester enthielt. Der sechsbasische Ester

¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte 21, 1356; Conrad und Brückner, l. c. 24, 2997.

müsste in der letzten Fraction XIV enthalten sein. Der Analyse nach ist es nicht unmöglich, dass hier wirklich dieser Ester vorliegt:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{39}O_{12}$.

Procente: C 52.94, H 6.72.

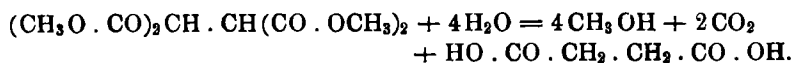
Gef. » » 52.20, » 6.68.

Jedenfalls aber, selbst angenommen, dieses Oel stellte den sechsbasischen Ester dar, ist die entstandene Menge eine äusserst geringe.

II. 11.5 g Natrium, 120 g Methylalkohol, 66 g Malonsäuredimethylester, 106 g Brommalonsäuredimethylester. Die Reaction war sofort neutral, nachdem das letzte Quantum Bromester zu der stets in lebhaftem Sieden bleibenden Reaktionsmasse durch den Rückflusskühler hinzugefügt war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen (Methylalkoholfiltrat A), mit Aether zur Entfernung kleiner Oelmengen gewaschen (Aetherfiltrat B), dann gepresst und bis zum Verschwinden der Bromreaction mit Wasser gewaschen. Die Menge betrug nach dem Trocknen bei 100° 80 g: feine, kurze Prismen (Schmp. $109-119^{\circ}$).

(Eine Wiederholung des Versuches mit 23 g Natrium etc. lieferte 190 g solcher Krystalle.)

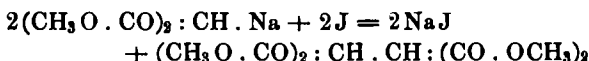
Aus dem Methylalkoholfiltrat A wurde neben Bromnatrium 2.5 g Prismen (Schmp. $112-120^{\circ}$) und ein Oel gewonnen, welches nach Brommalonester roch. Aus dem Waschäther B wurden Krystalle erhalten, die durch Waschen mit kaltem Alkohol ihre anfangs röthliche Farbe verloren: 1.5 g (Schmp. $100-110^{\circ}$). Die öligen Mutterlaugen von A und B wurden vereinigt. Sie lieferten bei der Rectification an der Luft: Malonsäuredimethylester (Hauptfraction $170-180^{\circ}$ oder $180-190^{\circ}$) und einen krystallinischen Rückstand: 2.6 g (Schmp. 115°). Die sämmtlichen krystallinisch erhaltenen Antheile (87.1 g) erwiesen sich als ein Gemisch, welches durch fractionirte Krystallisation nur sehr mühsam, durch fractionirte Destillation im Vacuum verhältnissmässig leicht getrennt werden konnte. Unter 26 mm Druck ging $\frac{1}{3}$ zwischen $190-200^{\circ}$, $\frac{2}{3}$ zwischen $250-255^{\circ}$ über. Die Zwischenfractionen waren verhältnissmässig sehr gering. Die niedrig siedende Fraction erstarrte zu Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei $125-130^{\circ}$ schmolzen. Dieser Körper lieferte bei der Verseifung mit Salzsäure Bernsteinsäure, musste demnach der Hauptmenge nach aus dem Acetylen-(Aethan-) tetracarbonsäuretetramethylester bestehen:



Diesen Ester hat E. Buchner¹⁾ als Nebenproduct bei Malonsäureestersynthesen isolirt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1157; Ann. d. Chem. 284, 223.

Seine Darstellung auf dem folgenden Weg:



erfolgt glatt wie die früher¹⁾ beim Aethylester beschriebene Umsetzung. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Präparates lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 136°. Aus 26 g Malonester: 21 g farbloser Krystalle. Es genügt, wenn die Temperatur bei der Darstellung unter 20° gehalten wird. Man kann das Jod in festem Zustand portionenweise mit dem aus Natriummethylat und Malonsäuredimethylester sich abscheidenden Krystallbrei verreiben.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$.

Procente: C 45.80, H 5.34.

Gef. » » 45.71, » 5.13.

Bei dieser Reaction bildet sich der sechsbasische Ester nicht.

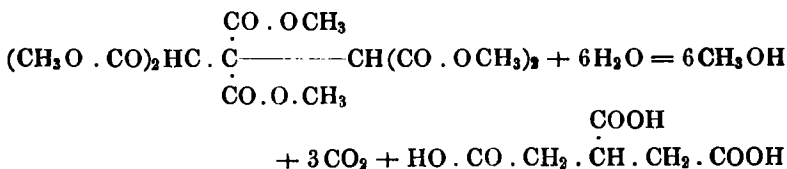
Die oben erwähnte Fraction 250—255° (b = 26 mm) erstarrte rasch in der Vorlage. Sie stellt den gesuchten sechsbasischen Ester dar. Derselbe schmilzt gleichfalls im reinen Zustand bei 136°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$.

Procente: C 45.84, H 5.02.

Gef. » » 45.85, » 5.05.

Das Gemisch aus dem vier- und sechsbasischen Ester schmilzt nach den oben mitgetheilten Beobachtungen niedriger. Dass hier wirklich ein neuer Körper vorlag, wurde durch die Verseifung mit Salzsäure nachgewiesen. Es entstand entsprechend der Gleichung:



Tricarballysäure vom Schmp. 161°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.70, » 4.64.

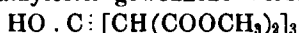
Der sechsbasische Ester vom Schmp. 136° ist in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich. Nach der modernen Nomenclatur muss er als

Pentandisäure-2.3.3.4-tetramethylsäurehexamethylester bezeichnet werden.

Aus seiner Bildung im vorliegenden Falle geht hervor, dass die in den kritischen Positionen befindlichen Methylgruppen die Ver-

¹⁾ Vergl. C. A. Bischoff und C. Rach, diese Berichte 16, 1046 17, 2781.

kettung zulassen, während die Aethylgruppen in den gleichen Positionen hindernd auf die Verkettung wirken. Ich bin dem beschriebenen sechsbasischen Ester auch bei anderen Reactionen als Nebenproduct begegnet, wie ich demnächst mittheilen werde, und halte es nicht für unmöglich, dass auch die von N. Zelinsky und A. Porchunow¹⁾ bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäurediäthylester gewonnene Verbindung



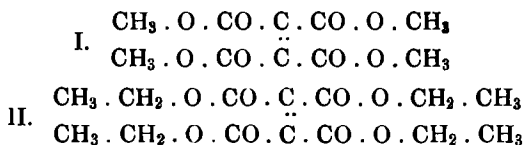
mit dem oben formulirten Ester identisch ist. Die Verseifung allein kann hier entscheiden, da die empirische Zusammensetzung, der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen.

280. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

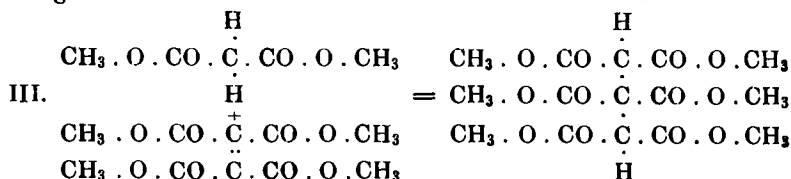
VIII. Kuppelung von Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 27. April.)

Der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester I. (Butendisäure-2.3-dimethylsäuretetramethylester):



ist bis jetzt noch nicht bekannt. Nach den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen schien es nicht unmöglich, dass bei Reactionen, die seither zu dem Tetraäthylester II geführt hatten, ein anderer Verlauf eintreten würde, wenn man dieselben auf den Methylester überträgt. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Methylgruppen bei Collisionen in kritischen Positionen weniger hindernd auf die Verkettung wirkten, als Aethylgruppen, konnte man daran denken, dass statt des ungesättigten Gebildes I unter Umständen durch nochmalige Addition nascenten Malonesters sich das gesättigte Derivat: der sechsbasische Ester III bilden würde:



¹⁾ Diese Berichte 28, 2946.