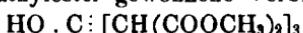


kettung zulassen, während die Aethylgruppen in den gleichen Positionen hindernd auf die Verkettung wirken. Ich bin dem beschriebenen sechsbasischen Ester auch bei anderen Reactionen als Nebenproduct begegnet, wie ich demnächst mittheilen werde, und halte es nicht für unmöglich, dass auch die von N. Zelinsky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



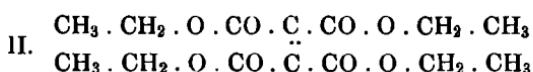
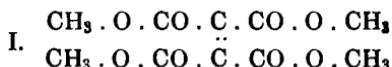
mit dem oben formulirten Ester identisch ist. Die Verseifung allein kann hier entscheiden, da die empirische Zusammensetzung, der Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmen.

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

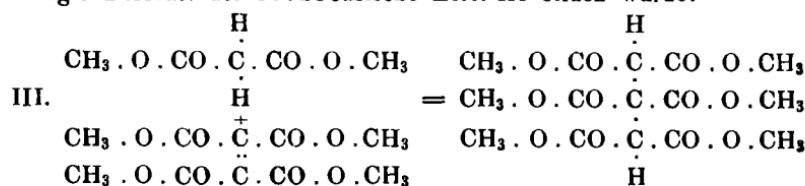
VIII. Kuppelung von Malonsäuredimethylestern mittels doppelter Bindung.

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

Der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester I. (Butendisäure-2,3-dimethylsäuretetramethylester):

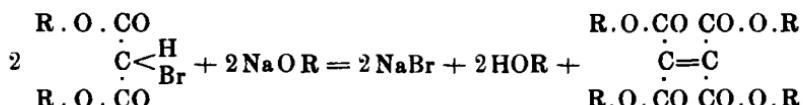


ist bis jetzt noch nicht bekannt. Nach den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen schien es nicht unmöglich, dass bei Reactionen, die seither zu dem Tetraäthylester II geführt hatten, ein anderer Verlauf eintreten würde, wenn man dieselben auf den Methylester überträgt. Nachdem es 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.

Unter welchen Umständen diese Voraussicht eintraf, zeigen die folgenden Versuche. Entsprechend der beim Aethylester von M. Conrad und M. Guthzeit¹⁾ bewirkten Umsetzung:



wurden 23 g Natrium in 230 g Methylalkohol gelöst und mit 210 g Brommalonsäuredimethylester versetzt. Die Masse reagirte sofort neutral. Es wurden beim üblichen Aufarbeiten 49 g farblose Krystalle erhalten, die, mit Aether gewaschen und aus Methylalkohol umkristallisiert, zwischen 115—130° schmolzen. Das daneben resultirende Oel wurde bei 10 mm Druck rectificirt:

—120° : 2.2 g	150—160° : 1.3 g	190—200° : 3.5 g
120—130° : 13.0 »	160—170° : 2.8 »	200—210° : 3.3 »
130—140° : 17.3 »	170—180° : 2.3 »	210—220° : 2.1 »
140—150° : 5.6 »	180—190° : 3.5 »	Rückstand : 2.5 »

Schon die relativ grosse Menge von Nebenfractionen deutete darauf hin, dass der Process nicht glatt verlaufen war. Da die Versuche, die erhaltenen Krystalle durch Umkristallisiren zu constantem Schmelzpunkt zu bringen, keinen guten Erfolg hatten, wurde das Rohproduct analysirt und verseift.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₄O₈; C₁₀H₁₂O₈; C₁₅H₂₀O₁₂.

Procente: C 45.80, 46.15, 45.84, H 5.34, 4.62, 5.02.

Gef. » » 45.85, 45.62, » 5.16, 5.06.

Schon die Analysenresultate sprechen nicht für das Vorhandensein des ungesättigten Esters, C₁₀H₁₂O₈. Bei der Verseifung mittels Salzsäure gaben 30 g des krystallinischen Esters 8 g einer farblosen Säure, die bei 158° schmolz und nach ihren Eigenschaften sich als Tricarballylsäure erwies. Mein College, Hr. Prof. Dr. Walden hatte die Freundlichkeit dieses auch durch die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zu bestätigen.

Analyse: Ber. für C₆H₈O₆.

Procente: C 40.91, H 4.55.

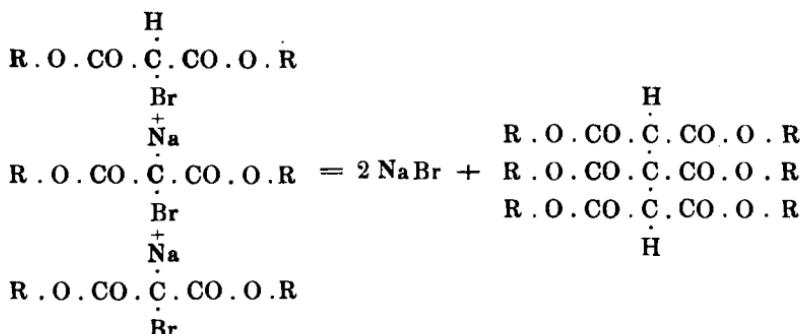
Gef. » » 40.60, » 4.62.

In dem krystallinischen Estergemisch lag mithin hauptsächlich der oben sub III formulirte Pentandisäure 2, 3, 3, 4 tetramethylsäurehexamethylester vor, denn nur dieser, durch Verkettung dreier Malonesterreste entstanden, konnte die Tricarballylsäure geben. Der erwartete ungesättigte vierbasische Ester (s. oben Formel I) musste auch entstanden sein, da die Verseifung der Fractionen 150—220°, welche aus Oel und Krystallen bestanden, ein Säuregemisch lieferte,

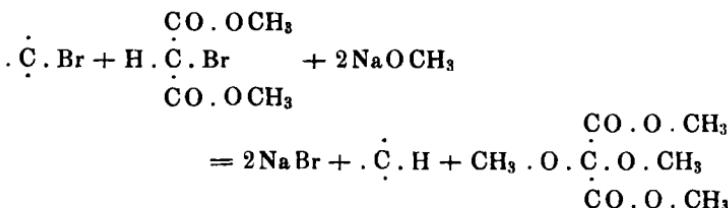
¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 76.

in welchem Fumarsäure in sehr geringer, Maleinsäure (Schmp. 130°) in etwas grösserer Menge enthalten war.

Die Bildung des sechsbasischen Esters ist nicht in einer Gleichung darstellbar. Es kommt wohl zunächst folgende Verkettung in Betracht:



Das letztere Gebilde muss dann das Bromatom gegen Wasserstoff eintauschen. Der Wasserstoff kann aber nur dem Monobrommalonester entstammen. Wahrscheinlich vollzieht sich unter der Mitwirkung des Natriummethylates folgender Prozess:

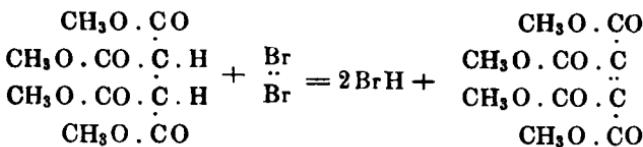


Der Tetramethyläther der Mesoxalsäure siedet, wie ich später zeigen werde, zwischen 215—220°. Nach folgender Fractionstabellen des Vorlaufes, welche die aus der oben erwähnten Vacuumdestillation bei der Rectification an der Luft erhaltenen Anteile zeigt, ist in der That der Siedepunkt und der Bromgehalt des Ausgangsmaterials: Monobrommalonsäuredimethylester (Br 37.91 pCt.) heruntergedrückt:

—200°: 1.5 g	220—225°: 6.0 g
200—205°: 0.7 »	225—230°: 5.6 » (Br = 17.68 pCt.)
205—210°: 1.2 »	230—235°: 6.0 » (» = 21.07 »)
210—215°: 2.5 »	235—240°: 3.4 »
215—220°: 3.7 »	240—245°: 3.7 »

Der beschriebene Weg erwies sich mithin als ungeeignet zur Darstellung des Dicarbintetracarbonsäuremethylesters, da als Hauptprodukt der sechsbasische Ester auftrat.

Im reinen Zustand wurde der ungesättigte Ester gewonnen, als nach der Gleichung

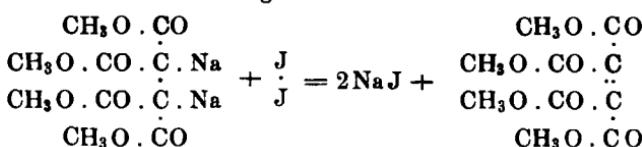


26 g des in der vorigen Abhandlung beschriebenen Acylyentetracarbonsäureesters (Schmp. 136°) mit 16 g Brom im Kolben auf 190° erhitzt wurden. Die Reactionsmasse wurde zuerst im Vacuum (starke Zersetzung in Folge Bildung von Nebenproducten), dann an der Luft rectificirt. Aus der übergegangenen Flüssigkeit schieden sich auf Aetherzusatz glänzende Blättchen ab, die sich aus Ligroin, Aether oder Methylalkohol umkristallisiren liessen. Die Verbindung stellt, aus letzterem Lösungsmittel krystallisiert, feine, 1—2 cm lange, gleichmässig dicke Nadeln vom Schmp. 121° dar.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.
Gef. » » 45.69, » 4.67.

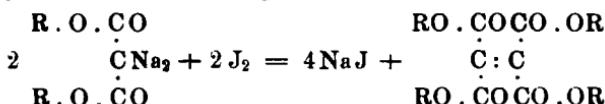
Auch nach der Gleichung:



konnte derselbe Ester erhalten werden.

26 g Acylyentetracarbonsäuremethylester, der bei der Verseifung Bernsteinsäure gegeben hatte (s. d. vorstehende Abhandlung), wurden mit einer abgekühlten Lösung von 4.6 g Natrium in 46 g Methylalkohol versetzt und mit 25.4 g Jod unter Kühlung portionenweise verrieben. Nach dem Waschen mit Natriumthiosulfatlösung wurden die abgeschiedenen Krystalle an der Luft rectificirt. Dabei trat zwar starke Zersetzung ein, aber die Fraction 280—305° (Sdp. 297°) lieferte beim Krystallisiren aus Aethylalkohol fünf Fractionen, die sich nach Schmelzpunkt (121°) und Aussehen identisch erwiesen. Die Verseifung (4 g) mittels Salzsäure führte zu einer in Wasser löslichen Säure (2 g), die im Vacuum ($b = 20$ mm) Gas abgab. Der Rückstand konnte in Fumarsäure und in Maleinsäureanhydrid (Schmp. 60°) zerlegt werden.

Entsprechend der Gleichung¹⁾:



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

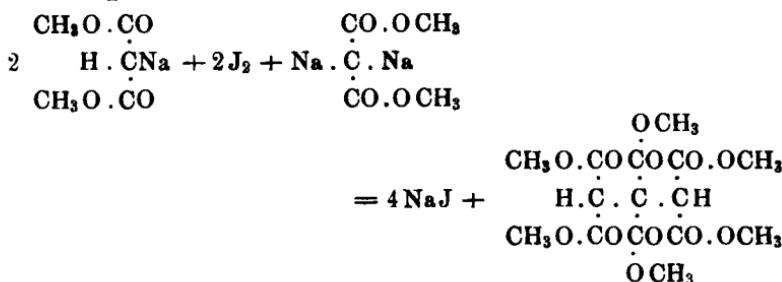
wurden ferner verwendet: 9.2 g Natrium, 92 g Methylalkohol. Die Lösung wurde in einem Blechgefäß auf 10° abgekühlt, dann mit 26 g Malonsäuredimethylester, der im doppelten Volum absoluten Aethers gelöst war, versetzt. Unter fortwährendem Kühlen von aussen mit Eis wurden sodann 50 g Jod in Aether suspendirt partienweise eingetragen und dabei kräftig gerührt. Die Temperatur wurde unter 20° gehalten. Als Braunsfärbung eintrat, war die alkalische Reaction gegen Phenolphthalein noch nicht verschwunden. Es wurde daher unbekümmert um die Färbung der ganze Rest der Jodmenge zugesetzt. Sodann wurde der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt und die hinterbleibende methylalkoholische Lösung nach dem Erkalten mit einer concentrirten Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Durch Wasserzusatz wurde der in der Lösung enthaltene Ester krystallinisch und farblos gefällt. Es empfiehlt sich, nicht auf einmal zu viel Wasser zuzusetzen, da sonst geringe Oelausscheidungen die krystallinischen Anteile verschmieren. Die Ausbeute an trockenen Krystallen betrug 15—16 g entsprechend 58—61 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Aus der wässrigen Lösung schieden sich beim Einengen noch 4 g Krystalle ab, so dass die Gesamtausbeute 74 pCt. beträgt. Trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches gelang es nicht, sofort zu einem einheitlichen Körper zu kommen. Der Schmelzpunkt der Krystalle war nicht in enge Grenzen zu bekommen: Das Meiste schmolz zwischen 110—115°, feine Nadelchen aber blieben bis 130° ungeschmolzen in der Hauptmenge suspendirt. Bei der Aethylesterverbindung entsteht bekanntlich neben dem ungesättigten Ester (Schmp. 56°) eine kleine Menge des gesättigten (Schmp. 76°). Offenbar lag hier das Verhältniss ähnlich. Während aber die Aethylverbindungen eine sehr grosse Tendenz zeigen, charakteristische wohlausgebildete Krystalle zu liefern, die leicht von einander durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden können, liegen die Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse in der Methylestergruppe unbequemer. Nach verschiedentlichen Versuchen gelang es, aus gesättigter Benzollösung durch Aetherzusatz verschiedene Krystallfractionen zu isoliren: 1) Schmp. gegen 130°; 2) ebenso; 3) Schmp. 118—130°; 4) Schmp. ca. 115°; 5) Schmp. 121°; 6) Schmp. 105—120°. — Die 5. Fraction erwies sich als einheitlich, sie stellte längliche vierseitige Prismen dar. Dieselben mit dem gleichen Schmelzpunkt konnten aus der 4. Fraction durch Waschen mit kaltem Benzol erhalten werden, ein Verfahren, welches bei der 6. Fraction keinen Erfolg hatte. Der Dicarbintetracarbonsäuretetramethylester wurde auch in gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 121° erhalten, als seine Lösung in Methylalkohol mit Ligroin überschichtet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_8$.

Procente: C 46.15, H 4.62.

Gef. » » 45.86, » 4.76.

Da der Ester hier nur in geringer Menge entstanden war, wurden zur Aufklärung der das Hauptproduct darstellenden Beimengung 10 g des Gemisches mit Salzsäure verseift und hierbei 4.4 g Tricarballylsäure gewonnen, welche nach dem Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 bei 157° schmolz. Ihre Isolirung beweist, dass der Process hauptsächlich unter Verkettung dreier Malonesterreste verlaufen war:



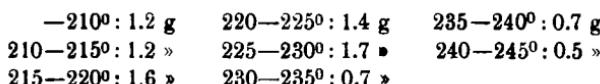
Die letzte Reaction, welche noch zu studiren war, nämlich die Umsetzung von Chlormalonsäuredimethylester mit Natriummethylat, verlief wesentlich anders als die Eingangs beschriebene Umsetzung des Brommalonsäuredimethylesters. Der Chlor reagirt hier viel träger und es tritt in hohem Grade Verseifung ein.

90 g (Ber. 85 g) Chlormalonsäuredimethylester (Sdp. 206—208° bei 772 mm; Cl: 23.74; 23.73 pCt. statt 21.32), 11.5 g Natrium in 115 g Methylalkohol gelöst, reagierte erst nach sechsständigem Kochen neutral. Der Anfangs entstandene dicke Brei hatte sich unter Gelbfärbung nach und nach wieder verflüssigt. Nach dem Scheiden mit Wasser und dem Ausäthern resultierte nur 1 g Krystalle. Wäre die Reaction analog wie beim Bromester verlaufen, so hätten 24.5 g Krystalle isolirt werden müssen. Ferner fanden sich 22.5 g Öl (Ber. 72 g Verkettungsproduct). Dass der Verlust in der That auf Verseifung zurückgeführt werden muss, geht daraus hervor, dass statt 30 g Salz (NaCl) 44 g erhalten wurden, als die wässrige Lösung eingedampft wurde. Falls es überhaupt hier zur Verkettung dreier Malonesterreste gekommen war, musste der diesem Process entsprechende sechsbasische Ester während der Dauer der Einwirkung verseift worden sein, denn unter den Fractionen fand er sich nicht.

Destillation bei 20 mm: Verwendet 22.5 g; Summa der Antheile 21.9 g.

—120°: 2.8 g	180—200°: 1.1 g
120—140°: 6.4 »	200—220°: 1.5 »
140—160°: 3.5 »	220—240°: 2.9 »
160—180°: 1.2 »	Rückstand: 2.5 »

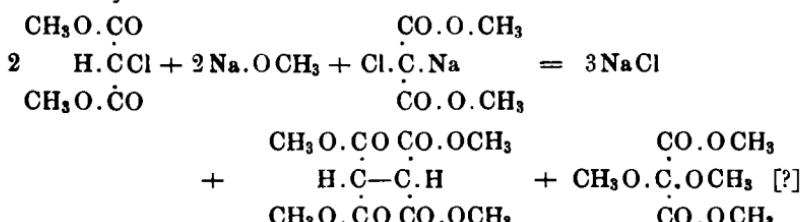
Die Destillation der ersten drei Fractionen, welche in der Kälte flüssig geblieben waren, ergab an der Luft folgende Zersplitterung:



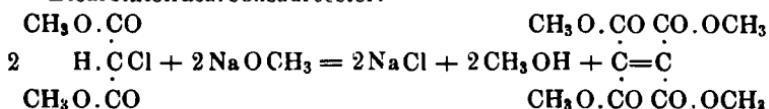
Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in der Fraction 215-220° der oben erwähnte und später noch öfter als Zersetzungspunkt der Chlorester aufgefundene Mesoxalsäuretetramethyläther erhalten war.

Die obigen Vacuumfractionen von 180° erstarrten und stellten Estergemische dar, die zwischen 105-120° schmolzen. Da die Verseifung derselben mit Salzsäure Fumarsäure und Bernsteinsäure (vorwiegend) lieferte, so müssen bei dieser Verkettungsreaction die folgenden Ester entstanden sein:

Acetylentetracarbonsäureester:



Dicarbintetracarbonsäureester:



Aehnliche Unterschiede im Verhalten analoger Chlor- und Brom-substitute, wie sie hier geschildert wurden, werde ich später bei den Umsetzungen der Alkylmalonsäureester noch mittheilen.

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

IX. Kuppelung von Malonsäurediäthylester mittels doppelter Bindung.

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

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob auch in der Aethylreihe statt des erwarteten normalen Verkettungsproductes oder neben demselben:

