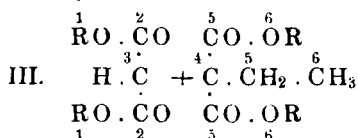


misch günstiger ist als Schema I und als das demnächst ja behandelnde, analog gebaute Skelett:



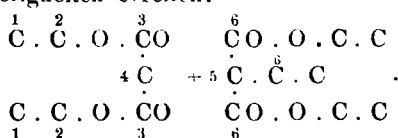
ist eben auf dynamische und nicht auf statische Verhältnisse zurückzuführen. Die in 6 befindliche Gruppe CH_3 (III) beansprucht offenbar mit ihren Schwingungsbahnen andere Raumantheile als die im Schema II in der Position 6 befindliche Gruppe CO und deswegen scheint es mir verfrüht, theoretische Schlüsse allgemeiner Natur aus dem bisher studirten, immerhin noch zu geringen Experimentalmaterial zu ziehen.

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

XI. Combinationen, welche zu Aethylacetylentetracarbonsäureester (Pentansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäureester) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

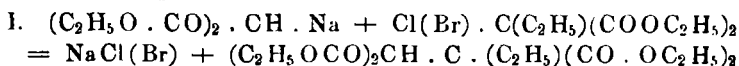
Der Monoäthylacetylentetracarbonsäuretetraäthylester wurde von S. Ruhemann¹⁾ bei der Combination von Natriummalonsäurediäthylester mit Aethylbrommalonsäurediäthylester nicht erhalten, während ich früher²⁾ aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester ein bei ungefähr 200° (b = 150 mm) siedendes farbloses Oel gewonnen hatte, welches der Analyse nach der gesuchte Ester zu sein schien. Ich sah mich zur Aufklärung dieser Verhältnisse veranlasst, die folgenden Umsetzungen theils zu wiederholen, theils neu zu studiren und zwar unter besonderer Berücksichtigung der relativen Mengen der einzelnen Fractionen. Denn nur dadurch konnte eruiert werden, ob erstens Unterschiede zwischen der Wirkungsart der Chlor- und Bromsubstitute vorhanden sind und zweitens unter welchen Verhältnissen die »Collo- sionen«, welche das zu erzeugende Skelett durch Besetzung der »kritischen Positionen: 1—5 und 1—6« durch Kohlenstoffatome aufweist, Verkettungsschwierigkeiten bereiten:



¹⁾ Diese Berichte 26, 2357.

²⁾ l. c. 17, 2785.

Der Gleichung:



sollten die sub 1 und 2 mitgetheilten Umsetzungen entsprechen.

1. Natriummalonsäurediäthylester und Chloräthylmalonsäurediäthylester.

2.06 g Natrium, 20 g Alkohol, 14.38 g Malonester, 20 g Chlor-
ester (Sdp. 130—137° bei 30 mm, Cl 15.50 pCt., ber. 15.96)¹⁾ reagirten
nach 80 stündigem Kochen noch schwach alkalisch. Rohöl 22 g,
ber. 36 g.

I. Destillation (b = 35 mm):		II. Rectification des Vorlaufes (—140°) und der von den Krystallen der letzten Fractionen der I. Destillation abgesogenen Oele (b = 773 mm):	
— 60°: 4	g		
60—110°: 5	»		
110—140°: 5	»		
140—160°: 3	»	160—180°: 1.6 g	210—220°: 3.0 g
160—180°: 2	»	180—200°: 2.8 »	220—225°: 1.3 »
180—210°: 1.9	»	200—205°: 1.8 »	225—235°: 1.4 »
		205—210°: 2.0 »	235—240°: 1.7 »

Die aus den Fractionen 160—210° (b = 35 mm) abgeschiedenen
Krystalle schmolzen anfangs bei 71—73° und bestanden der Haupt-
menge nach aus Acetylentetracarbonsäureäthylester, Schmp.
76°. Dadurch ist die Richtigkeit meiner früheren ²⁾ Angabe bestätigt.

2. Natriummalonsäurediäthylester und Bromäthylmalonsäure-
diäthylester.

4.3 g Natrium, 45 g Alkohol, 30.65 g Malonester, 51 g Bromäthyl-
malonester (Sdp. 155—165°; Br 30.53 pCt., ber. 29.96)³⁾ reagirten
nach 12 stündigem Kochen neutral. Rohöl 64 g, ber. 66 g.

I. Destillation (b = 56 mm):		II. Rectification des Vorlaufs (—160° und der Oele aus den hochsiedenden Fractionen von I. (b = 773 mm):	
—110°: 4	g		
110—140°: 13	»	160—180°: 0.6 g	210—220°: 12.0 g
140—160°: 10	»	180—200°: 1.6 »	220—225°: 2 »
160—200°: 7.5	»	200—205°: 2.3 »	225—235°: 2 »
200—230°: 16	»	205—210°: 7.0 »	235—240°: 2 »
230—255°: 9	»		

Die aus den Fractionen 160—255° der I. Destillation abgeschie-
denen Krystalle (Schmp. 51—54°) erwiesen sich nach dem Umkry-
stallisiren aus Alkohol als Dicarbintetracarbonsäureester, Schmelz-
punkt 56°, wodurch die Richtigkeit von S. Ruhemann's Beobachtung
bestätigt ist.

¹⁾ M. Guthzeit, Ann. d. Chem. 209, 233; Sdp. 228° an der Luft;
Cl 14.88—15.04 pCt.

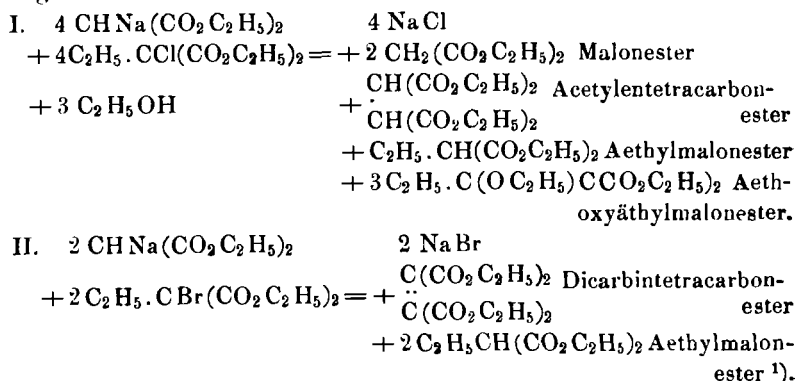
²⁾ Diese Berichte 21, 2087.

³⁾ S. Ruhemann, l. c. 26, 2357; Sdp. 125° (10 mm).

Die Erklärung des so verschiedenen Verlaufes der beiden Reactionen erhellt aus folgender Ueberlegung. Rechnet man die Mengen bei beiden Versuchen erhaltenen Vorlaufsfraktionen auf 23 g Natrium um, so hat man folgendes Bild:

	aus Chlorester:	aus Bromester:
160—180°:	18 g	3 g
180—200°:	31 »	8 »
200—205°:	20 »	12 »
205—210°:	22 »	37 »
210—220°:	34 »	63 »
220—225°:	15 »	10 »
225—235°:	16 »	10 »
235—240°:	19 »	10 »

Beim Bromester ist demnach Aethylmalonester (100 g von 205 — 220°) das Hauptproduct. Beim Chlorester beträgt dieser Antheil nur 56 g. Das hier niedriger siedende kann nichts anderes als Malonester sein. Ausserdem ist hier noch ein Product reichlicher als beim Bromester vorhanden, welches höher siedet. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich in diesen Fractionen einen Aethoxyäthylmalonester vermute. Dann entstehen für die beiden Vorgänge folgende Bilder:



Der Nachweis des Aethoxyäthylmalonsäurediäthylesters durch die Analyse gelingt nicht, da seine procentische Zusammensetzung (C = 56.14, H = 8.77) sich von der des ihm zunächst siedenden Aethylmalonesters (C = 57.44, H = 8.51) zu wenig unterscheidet, ausserdem die betreffenden Fractionen sich auch als halogenhaltig erwiesen. Dass aber, wie in der Gleichung I angenommen, in der That beim Chlorester der Alkohol eine entscheidende Mitwirkung ausübt, habe ich durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Wie nämlich unten sub 4. mitgetheilt werden wird, kann man den hier beobachteten Unterschied zwischen dem Verhalten des Chlor- und des Bromesters aufheben, wenn man die Reaction statt in

¹⁾ Vgl. S. Ruhemann l. c.

alkoholischer in Xylollösung vor sich gehen lässt: dann fehlen die zur Bildung von Malonester und Acetylentetracarbonester nöthigen beweglichen Wasserstoffatome und es entsteht, wie hier beim Bromester, auch aus dem Chloresther der ungesättigte Dicarbintetracarbonester. — Aus dem mitgetheilten Zahlenmaterial geht ferner hervor, dass die früher¹⁾ discutierte Möglichkeit, Acetylentetracarbonsäureester bilde sich unter Entstehung von Diäthylacetylentetracarbonsäureester:

$2 \text{ CH Na}(\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2 + 2 \text{ NaCl} + (\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ CO}_2)_2 \text{ CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2 + 2 \text{ C}_2 \text{ H}_5 \cdot \text{CCl}(\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2 = (\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ CO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2 \text{ H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_2 \text{ H}_5) \cdot (\text{CO}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2$
nicht in Betracht kommt, womit auch zugleich die Uebereinstimmung mit den Consequenzen der dynamischen Hypothese erzielt ist. Die Collisionen in dem letzten Körper sind ja noch grösser, als die im Monoäthylderivat und so wird denn auch dieses Product bei der Combination von Chloräthylmalonester mit Natriumäthylmalonester²⁾ nur in sehr geringer Menge erzeugt.

3. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester (Alkohol).

Verwendet zu zwei Portionen je 23 g Natrium, 250 g Aethylalkohol, 188 g Aethylester, 200 g Chloresther (ber. 194.5 g). Rohöl: 322 g und 350 g (ber. 326 g).

Das Rohöl der zweiten Portion musste, da es mehr wog, als theoretisch erwartet, noch Alkohol-haltig sein, was auch bei der Rectification des Vorlaufs nachgewiesen werden konnte.

Um zu erfahren, auf welchem Wege die Trennung der Reactionproducte am besten gelänge, wurde die I. Portion zuerst bei 240° an der Luft (Ia), der Rest im Vacuum (Ib) destillirt, während die II. Portion zuerst im Vacuum (IIa) destillirt und dann der Vorlauf (IIb) an der Luft rectificirt wurde.

Vorlauf.

	b = 755 mm Ia	b = 757 mm IIb		Ia	IIb
—160°	69.2 g	93.2 g	214—216°	7.8	10.0
160—170°	16.5	11.0	216—218°	7.3	7.0
170—180°	12.0	10.6	218—220°	4.5	4.5
180—190°	16.2	10.0	220—222°	4.5	3.0
190—195°	10.0	7.7	222—224°	5.0	2.8
195—200°	12.5	7.5	224—226°	2.8	2.6
200—202°	6.3	8.5	226—228°	1.8	2.0
202—204°	9.3	11.5	228—230°	2.5	5.0
204—206°	10.0	14.0	230—232°	2.0	3.2
206—208°	12.0	17.3	232—234°	3.0	2.0
208—210°	19.5	17.5	234—236°	1.0	1.8
210—212°	13.0	15.0	236—238°	1.5	1.5
212—214°	10.0	14.2	238—240°	2.3	1.5

¹⁾ Diese Berichte 21, 2088.

²⁾ Diese Berichte 21, 2085.

Die bis 160° übergegangenen Antheile wurden noch einmal von 2 zu 2° rectificirt. Bei IIb konnte so der oben erwähnte Alkohol nachgewiesen werden. Die Fractionen waren alle chlorhaltig, doch liess sich Chloressigsäureäthylester, welcher als Spaltungsproduct des Chlormalonesters hätte auftreten können, nicht nachweisen, wenigstens war kein ausgesprochener Siedepunkt zu beobachten. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass der Vorlauf einen bedeutenden Theil der Reactionsproducte enthält, dass diese aber grösstentheils aus regenerirtem Ausgangsmaterial bestehen: Aethylmalonester (Siedeintervall $205-215^{\circ}$), Chlormalonester (Siedeintervall: $220-225^{\circ}$), aber auch Malonester (Siedep. 198°) scheint entstanden zu sein. Die Analysen lassen über die Zusammensetzung der Gemische keine Entscheidung zu. So können z. B. die Fractionen $206-208^{\circ}$ (Analyse a) und $208-210^{\circ}$ (Analyse b) aus Aethylmalonester ($C_9H_{16}O_4$), Chlormalonester ($C_7H_{11}O_4Cl$) und auch aus Diäthoxymalonester ($C_{11}H_{20}O_6$) bestehen.

Analyse.	Ber. für $C_9H_{16}O_4$:	C 57.45,	H 8.51
	» » $C_7H_{11}O_4Cl$:	» 43.19,	» 5.65
	» » $C_{11}H_{20}O_6$:	» 52.46,	» 8.20
Gef. a)	Procente:	» 54.74,	» 8.23
» b)		» 54.93,	» 8.25.

Verkettungsproducte:

Ib b = 40 mm	Ic b = 18 mm:	
150—160°: 3.5 g	—180°: 7.1 g	220—230°: 1.8 g
160—180°: 4.0 »	180—190°: 6.5 »	Rückstand: 1.4 »
180—200°: 12.2 »	190—200°: 13.0 »	
200—220°: 11.4 »	200—210°: 4.7 »	
220—240°: 7.5 »	210—220°: 1.4 »	
IIa b = 14 mm (Erste Destillation):		
— 80°: 89.0 g	120—140°: 27.8 g	180—200°: 17.3 g
80—100°: 42.0 »	140—160°: 11.0 »	200—220°: 6.5 »
100—120°: 100.0 »	160—180°: 10.2 »	220—240°: 6.1 »
IIId b = 12 mm (Vierte Destillation):		
180—185°: 3.4 g	200—205°: 1.0 g	220—225°: 0.9 g
185—190°: 3.4 »	205—210°: 1.0 »	225—230°: 0.2 »
190—195°: 3.4 »	210—215°: 0.7 »	230—235°: 0.5 »
195—200°: 1.7 »	215—220°: 0.2 »	235—240°: 1.0 »

Bei allen Rectificationen wurden die Rückstände und Verluste bestimmt, sie waren relativ so gering, dass man nicht annehmen darf, es hätten sich Verkettungsproducte durch Zersetzung beim Erhitzen der Isolirung auf diesem Wege entzogen. Aus den Fractionen 180 bis 200° (Vacuum) krystallisirte allmählich Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) aus. Die ölig gebliebenen Antheile wurden mit Salzsäure verseift. Diäthylbernsteinsäure¹⁾ konnte nicht nach-

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 21, 2887.

gewiesen werden. Dagegen konnte eine kleine Menge einer gegen 85° schmelzenden Säure isolirt werden, die nach dem Analysenresultat und nach ihrer Fähigkeit ein destillirbares flüssiges Anhydrid zu geben, wohl nichts anderes als Aethylbernsteinsäure (Schmp. 98°) war (Gef. C : 47.72 Ber. 49.31, H : 6.40, Ber. 6.85 Proc.). Die hier mitgetheilten Mengen der einzelnen Fractionen zeigen deutlich, dass grosse Verkettungsschwierigkeiten vorhanden sind und dass der Process nicht so glatt verläuft, wie es bei der Verarbeitung kleiner Mengen nach meinen früheren Mittheilungen¹⁾ den Anschein hatte.

Manche Verkettungen, welche in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler ausbleiben, lassen sich bekanntlich²⁾ erzielen durch Erhitzen der Componenten in Xylollösung unter Druck. Da die in dem folgenden Versuch verwendeten Ingredienzien schon nach zweieinhalbstündigem Kochen am Kühler neutral reagirten, war es nicht nothwendig, im Autoclaven zu operiren.

4. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester (Xylol). Verwendet: 4.6 g Natrium, 37.6 g Aethylester, 50 g Xylol, 39 g Chlorest. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen: Rohöl 110 g ber. 115 g.

I. Destillation $b = 25$ mm:

1. $70-80^{\circ}$: 33 g	4. $150-160^{\circ}$: 7. g	7. $200-220^{\circ}$: 10 g
2. $80-100^{\circ}$: 17 »	5. $160-180^{\circ}$: 4.5 »	8. $220-240^{\circ}$: 9 »
3. $100-150^{\circ}$: 15 »	6. $180-200^{\circ}$: 2.0 »	9. $240-260^{\circ}$: 6 »

II. Destillation ($b = 770$ mm) von Fraction 2, 3 und 4:

10. $140-160^{\circ}$: 15 g	12. $180-200^{\circ}$: 3.5 g	14. $210-220^{\circ}$: 5.0 g
11. $160-180^{\circ}$: 2.2 »	13. $200-210^{\circ}$: 1.5 »	15. $220-230^{\circ}$: 6.5 »
		16. $230-240^{\circ}$: 2.5 »

III. Destillation ($b = 770$ mm) von Fraction 11-16:

17. -180° : 5 g	19. $200-205^{\circ}$: 2 g	21. $210-220^{\circ}$: 6 g
18. $180-200^{\circ}$: 2 »	20. $205-210^{\circ}$: 2 »	22. $220-225^{\circ}$: 3.5 »
		23. $225-235^{\circ}$: 2.0 »

Die Fractionen 1 und 2 (50 g) bestanden aus Xylol; 6-9 wurden in der Kälte grösstentheils fest. Die Krystalle (10.5 g) erwiesen sich als Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°). Das von ihnen abgesogene Oel (11 g aus Fractionen 7-9) wurde mit Salzsäure verseift. Das so gewonnene Säuregemisch wurde zum Abspalten der Carboxylgruppen auf 200° erhitzt. Dabei sublimirte Fumarsäure und Bernsteinsäure, erstere durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und die charakteristische Krystallisationsart, letztere durch ihr Löslichkeitsverhältniss, den Schmelzpunkt 185° und die Analyse nachgewiesen:

Analyse: Ber. für $C_4H_6O_4$.

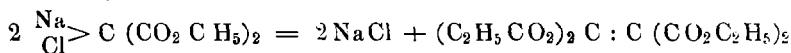
Procente: C 40.69, H 5.09.

Gef. » » 40.84, » 5.00.

¹⁾ l. c 27, 2785.

²⁾ l. c 23, 3411.

An den letzten Mutterlaugen der Bernsteinsäure konnte endlich Aethylbernsteinsäure (Schmp. 96—98°) in geringer Menge isolirt werden. Der Process hatte demnach sich so abgespielt, dass das Natrium hier vom Aethylmalonester in Xylollösung zum Chlormalonester gewandert war, wodurch



der ungesättigte Dicarbinester entstand, während in alkoholischer Lösung (siehe sub 3.) Natrium, um mit dem Chloresther reagiren zu können, den Weg über den Aethylalkohol einschlagen muss und dabei, wie in der sub 2 gegebenen Gleichung I veranschaulicht, der gesättigte Acetylentetracarbonsäureester zu Stande kommt.

Es erübrigt nun noch zu zeigen, wie sich Brommalonsäurediäthylester bei diesen Combinationen zu den verschiedenen Lösungsmitteln vertheilt.

5. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester (Alkohol). Verwendet: 3.67 g Natrium, 40 g Alkohol, 30 g Aethylester, 38.14 g Bromester. Neutral nach 20 stündigem Kochen. Rohester 47 g, ber. 55 g.

I. Destillation, $b = 52$ mm.

—120°: 4 g	140—170°: 5.5 g	210—230°: 10.5 g
120—140°: 12.5 »	170—210°: 5.0 »	230—250°: 5.0 »

Die beiden vorletzten Fractionen erstarrten zu Krystallen (Schmp. 53—54°). Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erwiesen sich dieselben als Dicarbintetracarbonester (Schmp. 56°). Der Vorlauf enthält den regenerirten Aethylmalonester. Ein Vergleich mit der oben sub 3 (Chlormalonester) für den Vorlauf gegebenen Tabelle zeigt, dass hier die Reaction (im abnormalen Sinne) viel glatter verlief:

II. Destillation, ($b = 773$ mm) der Fractionen —170° von I:

160—180°: 0.3 g	200—205°: 1.5 g	210—220°: 12.0 g
180—200°: 0.9 »	205—210°: 3.0 »	220—235°: 4.2 »

6. Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Brommalonsäurediäthylester (Xylol). Verwendet: 4.6 g Natrium, 50 g Xylol, 37.6 g Aethylmalonester, 48 g Bromester. Ausbeute an Rohöl: 114 g, ber. 115 g.

I. Destillation, $b = 15$ mm:

1. —100°: 50 g	4. 120—140°: 11 g	7. 200—230°: 20 g
2. 100—110°: 10 »	5. 140—180°: 6 »	Verlust: 2.5 »
3. 110—120°: 12 »	6. 180—200°: 3.5 »	

II. Destillation, ($b = 760$ mm) von Fraction 1—4 (Vorlauf):

8. —140°: 48 g	11. 180—200°: 5.5 g	13. 210—220°: 7.0 g
9. 140—160°: 7.5 »	12. 200—210°: 9.0 »	14. 220—230°: 3.0 »
10. 160—180°: 2.5 »		15. 230—240°: 3.0 »

Diese Fractionen ergaben bei weiterer Zerlegung Xylol und Aethylmalonester. Die Menge des letzteren war relativ die gleiche wie im Versuch 5 (Alkohol).

III. Destillation, ($b = 5.5$ mm) von Fractionen 5—7 der I. Destillation und der bei II. oberhalb 240° nachgebliebenen Antheile:

16. — 150° : 5.0 g	19. $180-200^{\circ}$: 10.0 g	21. $220-240^{\circ}$: 4.3 g
17. $150-160^{\circ}$: 1.5 »	20. $200-220^{\circ}$: 9.0 »	22. $246-260^{\circ}$: 0.3 »
18. $160-180^{\circ}$: 1.8 »		

Aus den Fractionen 19—21 krystallisirten 5.7 g Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°) aus. Es ist sonach bewiesen, dass Brommalonsäurediäthylester mit Natriumäthylmalonsäurediäthylester sowohl in alkoholischer als in Xylollösung denselben Dicarbinester liefert, während Chlormalonsäurediäthylester nur in Xylollösung dem Bromester gleich reagirt, in alkoholischer Lösung dagegen zu dem gesättigten Acetylentetracarbonester sich umsetzt. In Bezug auf die Ueberwindung der Verkettungswiderstände ist bei diesen Reactionen kein besonderer Unterschied zwischen dem Einfluss des Alkohols und des Xylols nachzuweisen. Statt des normalen Verkettungsproductes entstehen in überwiegender Menge die »Ausweichproducte«. Die merkwürdige Thatsache, dass sich Chlor- und Brommalonester in alkoholischer Lösung verschieden, in Xylollösung gleich verhalten, fordert zu besonderen Versuchen über den Einfluss der sogenannten »Lösungsmittel« auf.

Die beschriebenen Versuche wurden zum Theil von den Herren Reebe und Schneider ausgeführt. Den Genannten gebührt für ihre werthvolle Beihülfe mein bester Dank.

276. Ch. Gassmann: Zur Bildung der Binitronaphtaline. II.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft einige Versuche zur Darstellung von Peridinitronaphtalin mit¹⁾. Der Schluss, der aus der Versuchsreihe, die ich angab, zu ziehen war, lag ziemlich auf der Hand und war in der Concentration der verwandten Säuren zu suchen:

Peridinitronaphtalin bildet sich vorzugsweise bei Verwendung möglichst starker Schwefel- und Salpetersäure. Bei Wiederholung der angegebenen Versuche bemerkte ich, dass trotz Einhaltens der Concentrationsbedingungen die Ausbeuten an Peridinitronaphtalin schwankender Natur waren. So wurde bei Wiederholung des Beispiels 2 (diese Berichte 29, 1244) einmal 27 pCt. ein anderes Mal 31 pCt. α -Dinitronaph-

¹⁾ Ch. Gassmann: Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins. Diese Berichte 29, 1243.