

111. Ernst Philippi, Julie Hanusch und Anton von Wacek: Ringschlüsse bei Polycarbonsäuren, II. Mitteilung: Verlauf der Amidierung beim Äthan-tetracarbonsäureester, Äthan-hexacarbonsäureester, Methan-tri- und Methan-tetracarbonsäureester.

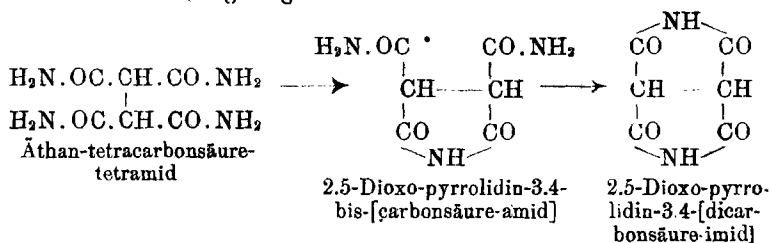
[Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.].

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

Vor einiger Zeit konnten wir an dieser Stelle berichten<sup>1)</sup>, daß es uns gelungen sei, aus der *symm.* Äthan-tetracarbonsäure ihr Anhydrid,  $C_6H_2O_6$ , darzustellen und dadurch zu einem neuen Ring-system zu gelangen, zu dem sich in der Literatur ein einziges, allerdings Ringstickstoff enthaltendes Analogon vorfindet, nämlich das Diimid der Äthan-tetracarbonsäure. Letzterer Körper wurde von Roeder<sup>2)</sup> aus Äthan-tetracarbonsäureester und Harnstoff und außerdem noch von Curtius<sup>3)</sup> auf dem Umwege über das Hydrazid erhalten.

Dem Äthan-tetracarbonsäure-diimid kommt nach unserer Ansicht nicht nur deshalb ein größeres Interesse zu, weil es der erste Repräsentant dieser neuen Körperklasse ist, sondern das Studium dieses Gebietes erschien uns auch lohnend, weil sich hier die Möglichkeit zu neuen, einfachen Übergängen in die sonst im allgemeinen schwer zugängliche Pyrrolidin- und Pyrrol-Reihe bietet. Kann man doch auch das vorliegende Äthan- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetracarbonsäure-diimid ebenso gut auch als 2.5-Dioxo-pyrrolidin-3.4-[dicarbonsäure-imid] auffassen.

Unser erstes Bestreben war, festzustellen, ob man zum Diimid der Äthan-tetracarbonsäure nicht auch auf dem direkten Wege, nämlich durch Ammoniak-Abspaltung aus dem Tetramid der Äthan-tetracarbonsäure gelangen könne:



<sup>1)</sup> B. 53, 1300 [1920].

<sup>2)</sup> B. 46, 2561 [1913].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 94, 378 [1916].

Das Äthan-tetracarbonsäure-tetramid ist unseres Wissens in der Literatur ein einziges Mal beschrieben worden, nämlich von Bischoff und Rasch<sup>1)</sup>, die es aus dem Äthylester durch Einwirkung von Ammoniak erhielten und analytisch nur durch eine nicht unwesentlich zu tief liegende Stickstoffbestimmung belegten. Die Arbeiten von Scholl<sup>2)</sup> und seinen Schülern über den Verlauf der Amidierung beim Dicarbin-tetracarbonsäureester haben aber eine wesentliche Verbesserung der Methodik gebracht, so daß zu erwarten war, daß auch die Bildung des Tetramids aus dem Äthylester der Äthan-tetracarbonsäure glatt und in quantitativer Ausbeute erfolgen würde. In dieser Erwartung wurden wir auch nicht getäuscht, denn man erhält das gewünschte Tetramid tatsächlich aus dem Ester sowohl durch absolut-alkoholisches, als auch durch trocknes, verflüssigtes Ammoniak, in letzterem Falle rein und in quantitativer Ausbeute. Überrascht wurden wir aber durch den Befund, daß dieses Tetramid schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Ammoniak abspaltet und in 2.5-Dioxo-pyrrolidin-3.4-bis-[carbonsäure-amid] übergeht. Wird dieses dann noch in vacuo auf etwa 200° erhitzt, so erhält man daraus unter geringer Zersetzung 2.5-Dioxo-pyrrolidin-3.4-[dicarbonsäure-imid] (Äthan tetracarbonsäure-diimid) in einer Ausbeute von 30 % nach dem Umkrystallisieren aus Wasser.

Angeregt durch diesen glatten Reaktionsverlauf, versuchten wir auch die Einwirkung von Ammoniak auf Äthan-hexacarbonsäureester. Wir hofften, auf diese Weise zum Äthan-hexacarbonsäure-amid und dann weiter zum Triimid der Äthan-hexacarbonsäure zu gelangen. Dies wäre aber eine ganz ohne Analogie dastehende Körperklasse, nämlich ein Ringsystem, aufgebaut aus drei Pyrrolidin-Ringen mit zwei allen Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatomen.

Der Äthan-hexacarbonsäureester ist leider ein nur schwer zugänglicher Körper. Er wurde anscheinend bisher erst einmal dargestellt, nämlich von dem Amerikaner Mulliken<sup>3)</sup>, der ihn elektro-synthetisch aus Natrium-methan-tricarbonsäureester bereitete, nachdem seine Versuche, ihn durch Verkupplung zweier Methan-tricarbonsäure-Reste auf anderen Wegen zu erhalten, gescheitert waren. Wir haben diese Versuche wiederholt und können die Angabe Mullikens, daß hier nur die Elektrosynthese zum Ziele führt, bestätigen. Durch Anwendung größerer Stromstärken und Abkürzung der Elektrolysendauer konnten wir die Ausbeuten an reinem Hexaester von 12 %

<sup>1)</sup> B. 17, 2788 [1884].

<sup>2)</sup> Scholl, Holdermann und Langer, M. 34, 623 1913; Philippi und Uhl, M. 34, 717 [1913].

<sup>3)</sup> Am. 15, 527 [1893].

(nach Mullikens Angabe) auf 20 % des angewandten Natriumtriesters verbessern.

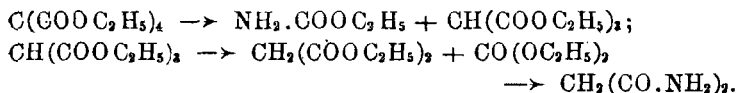
Den Äthan-hexacarbonsäureester haben wir sowohl der Einwirkung von trockenem, verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, als auch von alkoholischem Ammoniak bis 150° unterworfen: zu unserem Erstaunen erhielten wir aber den Ester in unverändertem Zustand wieder zurück. Er verhält sich also in dieser Hinsicht ganz anders als die Ester der Äthan- und Äthylen-tetracarbonsäure, die hierbei leicht und quantitativ amidiert werden.

Diese große Beständigkeit des Äthan-hexaesters gegenüber Ammoniak veranlaßte uns, unsere Versuche auch auf den Methan-tricarbonsäureester und den erst in neuerer Zeit von Scholl und seinen Mitarbeitern dargestellten Methan-tetracarbonsäureester auszudehnen. Schon den Entdeckern des Methan-tricarbonsäureesters, Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup>, war es bekannt, daß bei der Verseifung dieses Esters ein Abbau zu Malonsäure und Kohlendioxyd stattfindet. Die Art dieses Abbaues wurde in der Folge auch von Michael<sup>2)</sup> sowie von Scholl und Egerer<sup>3)</sup> bei alkyliertem Methan-tricarbonsäureester studiert, wobei die letzteren Forscher zu dem Schlusse kommen, daß der Abbau des Methan-tricarbonsäureesters durch verseifende Mittel wahrscheinlich nicht über die Methan-tricarbonsäure führt, sondern über Kohlensäureester und Malonester.

Mit dieser Ansicht stimmt unser Ergebnis der Amidierung von Methan-tricarbonsäureester völlig überein. Wir erhielten als Endprodukte Malonamid und Urethan. Es trat also unter dem Einfluß des Ammoniaks Spaltung in Malonester und Kohlensäureester ein, auf die das Ammoniak weiter unter Bildung der genannten Stoffe einwirkte.

Auch beim Methan-tetracarbonsäureester erhielten wir das gleiche Resultat. Auch hier entsteht nicht etwa das Tetramid der Methan-tetracarbonsäure, sondern ebenfalls Malonamid und Urethan. Der symmetrische Bau bewirkt also keine Stabilisierung. Auch dieses Ergebnis steht in Einklang mit dem von Scholl und Egerer beobachteten Abbau. Sie geben an, daß der Ester durch Lauge oder Alkoholat zunächst zu Methan-tricarbonsäureester, durch verd. Schwefelsäure zu Malonsäure abgebaut wird. Es ist also anzunehmen, daß auch bei der von uns ausgeführten Amidierung sich zunächst Urethan und Methan-tricarbonsäureester bildet, der dann weiter zu Urethan und Malonamid abgebaut wird:

<sup>1)</sup> A. 216, 34 [1882].    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 37, 477.    <sup>3)</sup> A. 397, 322 [1913].



Jedenfalls stehen die große Beständigkeit des Äthan-hexacarbonsäureesters gegenüber Ammoniak, die glatte Amidierbarkeit der Äthan- und Äthylen-tetracarbonsäureester und die leichte Spaltung der Methan-tri- und Methan-tetraester in schroffem Gegensatz zueinander. Wir sind gegenwärtig mit dem Studium der Amino-äthan-tetracarbonsäure-Derivate beschäftigt und beabsichtigen, auch noch andere aliphatische Polycarbonsäuren in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Wir bitten daher die Herren Fachgenossen, uns die Bearbeitung dieses Gebietes noch einige Zeit zu überlassen.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam für die aus dem van't Hoff-Fonds gewährte Unterstützung zur Fortsetzung unserer Arbeit innigsten Dank auszusprechen.

### Versuche.

Amidierung des *symm.* Äthan-tetracarbonsäureäthylesters.

Die einfachste und rascheste Methode zur Darstellung des Äthan-tetracarbonsäureesters besteht wohl in der Einwirkung von Jod auf Natrium-malonester. Um aber das jetzt so teure Jod zu sparen, bedienen wir uns mit Vorteil des nach der Methode von Blank und Samson<sup>1)</sup> dargestellten Dicarbintetracarbonsäureesters, der sich mittels Zink und Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute zum Äthan-tetracarbonsäureester reduzieren läßt. Der Ester muß aber zur völligen Reinigung im Vakuum destilliert werden, da das Zink beim Umkrystallisieren aus Alkohol hartnäckig anhaftet, obwohl die betreffenden Präparate den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Die Amidierung läßt sich entweder durch Erhitzen mit absolut-alkoholischem Ammoniak oder besser mit trockenem, verflüssigtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligen. Im letzteren Falle hat sich folgendes Arbeitsverfahren bewährt: In ein trocknes Einschmelzrohr, das zuvor mit Wasser ausgemessen wurde, werden unter Kohlensäure-Aceton-Kühlung 12 ccm scharf getrocknetes Ammoniak hineindestilliert.

Dann wird das Rohr mit 10 g reinem, in der gleichen Weise vorgekühltem Äthan-tetracarbonsäureester beschickt und zugeschmolzen. Nach 3-tägigem Stehen haben sich an den Rohrwänden herrliche, vollkommen durchsichtige, zentimeterlange Krystalle abgesetzt. Um

<sup>1)</sup> B. 32, 860 [1899].

sie möglichst frei von der anhaftenden Flüssigkeit (Alkohol und Ammoniak) zu bekommen, wird das Rohr einige Zeit mit der Capillare nach unten eingespannt und dann in derselben Lage die Capillare geöffnet, wobei die Flüssigkeit durch den Druck ihrer Dämpfe herausgetrieben wird.

Im Exsiccator über Schwefelsäure werden die Krystalle bald trübe und undurchsichtig und zerfallen unter Ammoniak-Abspaltung in ein weißes Pulver. Die frisch dargestellten, noch durchsichtigen Krystalle liefern bei der Analyse auf das Äthan-tetracarbonsäure-tetramid stimmende C- und H-Werte, die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas versagt jedoch, da die Ammoniak-Abspaltung beim Mischen mit Kupferoxyd sofort eintritt und die Folge davon schwankende, stets zu tief liegende Stickstoffwerte sind. Der gleiche Fall wurde übrigens von Scholl auch beim Tetramid der Amino-äthan-tetracarbonsäure beobachtet, das nur nach Kjeldahl richtige Stickstoffwerte ergab.

0.1528 g Sbst.: 0.1986 g CO<sub>2</sub>, 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1875 g Sbst.: 0.1796 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 35.60, H 4.98.

Gef. » 35.45, 35.62, » 5.30, 5.40.

Eine weitere Reinigung des Äthan-tetracarbonsäure-amids stieß auf die Schwierigkeit, daß die Substanz in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und große Neigung zur Ammoniak-Abspaltung besitzt. Nur in siedendem Wasser ist sie, allerdings auch unter Ammoniak-Abspaltung, ein wenig löslich.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert die Substanz ein Mol. Ammoniak und geht unter Ringschluß in das 2.5-Dioxo-pyrrolidin-3.4-bis[carbonsäure-amid], C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, über. Auch dieser Körper ist in heißem Wasser äußerst wenig löslich, in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich.

6.62 mg Sbst.: 9.36 mg CO<sub>2</sub>, 2.29 mg H<sub>2</sub>O. — 3.085 mg Sbst.: 0.617 ccm N (18°, 746 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 38.88, H 3.81, N 22.75.

Gef. » 38.57, » 3.87, » 23.03.

Um die noch restlichen zwei Amidgruppen unter Ammoniak-Abspaltung zum Ringschluß zu bringen, wurde das 2.5-Dioxo-pyrrolidin-3.4-bis[carbonsäure-amid] in vacuo unter Durchsaugen eines langsamen, trocknen Luftstromes erhitzt, wobei sich 200° als die geeignetste Temperatur erwies. Obwohl bei dieser Temperatur schon teilweise Verkohlungen eintritt, empfiehlt es sich doch nicht, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten, weil dann der Ringschluß nicht vollständig ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tier-

kohle erhält man in etwa 30-proz. Ausbeute das 2,5-Dioxo-pyrrolidin-3,4-[dicarbonsäure-imid] (Äthan-tetracarbonsäure-diimid).

7.20 mg Sbst.: 11.30 mg CO<sub>2</sub>, 1.32 mg H<sub>2</sub>O. — 8.00 mg Sbst.: 0.441 ccm N (22°, 759 mm). — 3.77 mg Sbst.: 0.546 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.82, H 2.39, N 16.71.

Gef. • 42.83, • 2.05, • 16.99, 16.67.

### Darstellung und Amidierungsversuche des Äthan-hexacarbonsäureesters.

Ehe wir dazu schritten, den Äthan-hexacarbonsäureester nach Mullikens Angaben darzustellen, versuchten wir nochmals, den Ester auf anderen Wegen als durch die Elektrolyse zu erhalten. Wir versuchten folgende Methoden: 1. die Einwirkung von Jod auf Natrium-methan-tricarbonsäureester, 2. die Einwirkung des reaktionsfähigeren Chlors, 3. den Aufbau des Hexaesters aus Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureester und Chlor-kohlensäureester und 4. endlich die Oxydation von Methan-tricarbonsäureester durch Silberoxyd, wobei wir hofften, daß vielleicht auf diesem Wege sich eine Zusammenkupplung der beiden Methan-tricarbonsäureester-Reste bewerkstelligen lassen würde. In allen vier Fällen erhielten wir jedoch keinen Hexaester, sondern stets nur unveränderten Methan-tricarbonsäureester zurück.

Schließlich führte uns folgende Modifikation der Mullikenschen Elektrolyse zum Ziele: Je 15 g Natrium-methan-tricarbonsäureester wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in einem Platintiegel, der zugleich als Kathode diente, unter Verwendung einer Platinspirale als Anode elektrolysiert. Die Stromstärke betrug im Durchschnitt 4 Ampere bei 9 Volt Spannung. Trotz guter Wasserkühlung erwärmte sich der Tiegelinhalt im Verlauf der Elektrolyse auf etwa 50°. Nach einer Elektrolysendauer von 1½—2 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers resultierte ein Öl, das so lange in vacuo destilliert wurde, bis aller Malonester und Methan-tricarbonsäureester übergegangen war. Der Rückstand erstarrte zu einer gelblichweißen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther den von Mulliken für Äthan-hexacarbonsäureester angegebenen Schmp. 101° zeigte. Ausbeute 3—4 g reiner Hexaester aus 15 g Natrium-methan-tricarbonsäureester, während Mulliken aus 45 g nur 6 g einer Masse von butterartiger Konsistenz erhielt und nicht angibt, wie viel reines Produkt er daraus erzielen konnte.

6.93 mg Sbst.: 13.07 mg CO<sub>2</sub>, 4.01 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 51.95, H 6.49.

Gef. • 51.45, • 6.48.

Versuche zur Amidierung sowohl mit trockenem, verflüssigtem Ammoniak in der oben beim Äthan-tetracarbonsäureester angegebenen Weise, wie auch

mit absolut-alkoholischem Ammoniak bis 150° ergaben stets nur den unveränderten Hexaester zurück, der durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde.

#### Amidierung des Methan-tricarbonsäureäthylesters.

Die Darstellung dieses Esters erfolgte nach den Angaben von Scholl und Egerer aus Natrium-malonester und Chlor-kohlensäureester, doch konnten wir durch längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches die Ausbeute von 50% auf 80% der Theorie erhöhen. Den angegebenen Schmp. 29° können wir bestätigen. Die Amidierung erfolgte in bekannter Weise mit trockenem Ammoniak. Nach drei Tagen wurde das Einschmelzrohr geöffnet, wobei nebst dem Ammoniak auch deutlicher Geruch nach Alkohol auftrat und das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrte. Es wurde in wenig kaltem absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Auf dem Filter blieb eine weiße Krystallmasse zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 169—170° zeigte und sich dadurch sowie durch die Elementaranalyse als Malonamid erwies.

7.24 mg Sbst.: 9.42 mg CO<sub>2</sub>, 3.725 mg H<sub>2</sub>O. — 3.17 mg Sbst.: 0.734 ccm N (18°, 746 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. » 35.49, » 5.75, » 27.06.

Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisierten lange Nadeln aus, deren Löslichkeit, Schmp. 48—50° und Analyse mit denen des Urethans übereinstimmten.

7.22 mg Sbst.: 10.67 g CO<sub>2</sub>, 5.265 g H<sub>2</sub>O. — 2.20 mg Sbst.: 0.296 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 40.45, H 7.87, S 15.73.

Gef. » 40.32, » 8.16, » 15.78.

Die Ausbeuten an Malonamid und Urethan wichen nicht allzuviel von den theoretisch geforderten ab.

#### Amidierung von Methan-tetracarbonsäureester.

Die Darstellung erfolgte nach Scholl und Egerer. Unsere Ausbeute betrug 8 g aus 20 g Natrium-methan-tricarbonsäureester. Der Schmelzpunkt lag bei 12—13° (13.6° nach Scholl und Egerer). Die Amidierung und Aufarbeitung erfolgte in genau derselben Weise, wie oben beim Methan-tricarbonsäureester angegeben. Die in kaltem Alkohol schwer löslichen Krystalle erwiesen sich wieder als Malonamid.

6.83 mg Sbst.: 8.885 mg CO<sub>2</sub>, 3.515 mg H<sub>2</sub>O. — 2.335 mg Sbst.: 5.568 ccm N (21°, 746 mm).

$C_3H_6O_2N_2$ . Ber. C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. • 35.49, • 5.75, • 27.74,

während aus dem alkoholischen Filtrat Urethan auskrystallisierte.

7.215 mg Sbst.: 10.65 g  $CO_2$ , 4.945 mg  $H_2O$ . — 2.495 mg Sbst.: 0.344 ccm N (22°, 747 mm).

$C_3H_7O_2N$ . Ber. C 40.45, H 7.87, N 15.73.

Gef. • 40.29, • 7.76, • 15.68.

Die Ausbeuten waren auch hier recht gute.

## 112. Walter Hieber: Eine neue Methode zur Titration von Enolen in Keto-Enol-Gemischen. (Anwendungen der Komplexchemie auf Probleme der organischen Chemie, I.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Die elegante und bequeme, von K. H. Meyer gefundene Methode der Brom-Titration der Enole hat unsere Kenntnis der keto-enol-desmotropen Stoffe mächtig gefördert. Sie hat zur Aufklärung des Gleichgewichtszustandes zwischen desmotrop-isomeren Formen im Schmelzfluß, seiner Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von substituierenden Gruppen, sowie zur genauen Bestimmung der Umlagerungs-Geschwindigkeit<sup>2)</sup> geführt.

Ganz ohne Einschränkungen ist sie jedoch nicht verwendbar. Die zwei wesentlichen Erfordernisse einer analytischen Bestimmung in einem Gleichgewichtsgemisch, daß das Enol, nicht aber das Keton, momentan reagiert, und daß das Reagens die Umwandlung der Desmotropen nicht merklich katalytisch beeinflusst, sind nicht immer erfüllt<sup>3)</sup>. Insbesondere beschleunigt der durch die Bromierung des Enols gebildete Bromwasserstoff wesentlich die Umlagerung des Ketons, am meisten in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln<sup>4)</sup>. Auch die bekannte hohe Reaktionsfähigkeit der Ketone gegen Halogene, wie sie schon von Lapworth<sup>4)</sup> kinetisch untersucht wurde, ist lediglich mit der Bildung von Halogenwasserstoff zu erklären. Bei vielen Diketonen und Ketonsäure-estern, so bei sämtlichen Oxalylverbindungen, ist die Menge des aufgenommenen Broms in sehr hohem Grade, viel mehr als z. B. beim Acetessigester und analogen Verbindungen, von den

<sup>1)</sup> Die »relativen Tautomerisations-Geschwindigkeiten von Ketonen« auf Grund ihrer Reaktion mit Halogenen hat zuerst Dawson gemessen; C. 1910, I 335, 1911, I 125, 1911, II 1913.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. A. 380, 219 [1911]; B. 44, 2721 [1911]; B. 45, 2855 [1912].

<sup>3)</sup> A. 380, 214, 237 [1911].

<sup>4)</sup> Soc. 85, 30 [1904].