

**197. M. Conrad: Darstellung einfach und zweifach organisch substituierter Malonsäuren.**

[Aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beim Acetessigesteier mögliche Substituierbarkeit eines mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms durch Metalle rührt nach der zuerst von Wislicenus ausgesprochenen Ansicht<sup>1)</sup> davon her, dass dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem diese Anlagerung von Metallen stattfindet, ausserdem noch direct mit zwei Carboxylgruppen vereinigt ist. Trifft diese Erklärungsweise zu, so folgt daraus unmittelbar, dass auch in den Malonsäurealkylestern an demselben Kohlenstoff, welcher die zwei Carboxylgruppen enthält, die Anlagerung von Metallatomen für Wasserstoff möglich sein muss.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus die Darstellung eines Natriummalonsäureesters versucht und mittels desselben die Synthese des Aethylmalonsäureesters ausgeführt. In letzterer Zeit habe ich die zu diesem Untersuchungskreise gehörigen Arbeiten wieder aufgenommen und dabei verschiedene Resultate erzielt, die ich hier vorläufig in Kürze mittheilen möchte.

Die gewöhnliche Darstellungsweise der Malonsäure lieferte mir, wie es auch anderwärts angegeben wird, keine günstige Ausbeute. Da mir dieses Verfahren überhaupt nicht rationell erschien, indem aus der Monochloressigsäure zuerst der Aethylester dargestellt wird, um ihn gleich hernach unter Entwicklung von Blausäure mittelst Cyankalium zu verseifen, so zog ich vor, einen andern Weg einzuschlagen und arbeite jetzt nach folgendem Verfahren.

Man löst Monochloressigsäure in etwas Alkohol und neutralisirt dieselbe bei guter Kühlung mit verdünnter Natronlauge. Bringt man dazu die auf die angewandte Monochloressigsäure berechnete Menge von in Wasser gelöstem Cyankalium hinzu, so vollzieht sich die Umsetzung zu cyanessigsäurem Alkali unter bedeutender Erwärmung und wird durch mehrstündiges Erhitzen zu Ende geführt. Bei nachherigem Zusatz derselben Quantität Natronlauge, die vorher zur Neutralisation der Monochloressigsäure erforderlich war, tritt nach einigen Minuten unter plötzlichem Aufkochen eine reichliche Ammoniakentwicklung auf. Ist durch fortgesetztes Kochen alles Ammoniak vertrieben, so wird aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium die Malonsäure abgeschieden.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters stelle ich nicht erst die reine Säure dar, sondern erhitze das Calciumsalz auf ungefähr

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 186, 182.

150°, setze dann beiläufig die vierfache Menge von dem zur Esterbildung nothwendigen absoluten Alkohol und die auf das Calcium berechnete Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitze die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr vierundzwanzig Stunden. Auf diese Weise erhält man nach der Filtration und dem Auspressen des Calciumsulfats eine Flüssigkeit, aus der, nachdem der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestillirt ist, auf Zusatz von Wasser der bei 196° siedende Malonsäureäthylester<sup>1)</sup> abgeschieden wird. — Diese Darstellungsweise bietet keine Schwierigkeiten, lässt sich in kürzester Zeit ausführen und liefert ungefähr 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute.

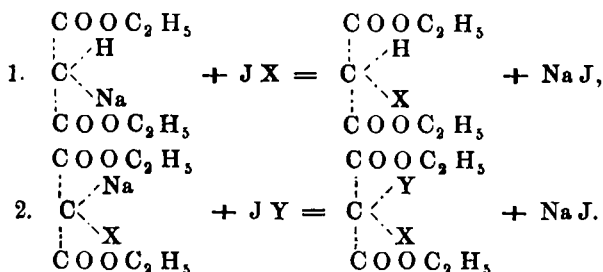
Der Malonsäureäthylester ist ebenso wie der Acetessigester im Stande Natrium aufzunehmen. Die Einwirkung geht unter Entwicklung von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur träge, bei der Temperatur des kochenden Wassers etwas lebhafter von Statten. Da aber die sich bildende Natriumverbindung die blanke Oberfläche des Metalls als feste Kruste umhüllt, so wird dadurch die Vollendung der Reaction gehindert und es gelingt nicht, die zur Bildung des Mononatriummalonsäureesters erforderliche Quantität Natrium in Lösung zu bringen. Nachdem es Limpach und mir geglückt war, die Darstellungsweise des Acetessigesters durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu Acetessigester zu verbessern, so stellte ich denselben Versuch mit gleich gutem Erfolge auch hier an. Vermischt man den Malonsäureester, wie ich das neuerdings auch beim Acetessigester mache, mit seinem doppelten Volum absoluten Alkohols, so ist es leicht, die berechnete Menge Natrium beim Erhitzen auf dem Dampfbade in Lösung zu bringen. Beim Erkalten scheidet sich die Metallverbindung als krystallinische Masse ab. Will man dieselbe alkoholfrei haben, so erhitzt man sie auf dem Oelbade unter Durchleiten eines lebhaften Stromes gut getrockneten Wasserstoffgases in einem Kolben auf 150°. — Soll aber diese Verbindung zu synthetischen Versuchen verwendet werden, so ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, sie alkoholfrei zu haben, sondern man kann, unmittelbar nach dem das einzuführende Natrium gelöst ist, die Halogenverbindung des organischen Restes hinzugeben. Die Umsetzung ist meist sehr energisch und wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, welchen Punkt man daran erkennt, dass ein Tropfen aus dem Reactionsgemenge mit Wasser befeuchtetes, rothes Lakmuspapier nicht mehr bläut. Hernach setzt man Wasser zur Lösung des gebildeten Natriumhaloids zu und unterwirft das sich abscheidende Oel der fractionirten Destillation. Die Ausbeute der so erhaltenen, einfach organisch substituirten Malonsäureester ist sehr befrie-

<sup>1)</sup> Finkelstein, *Annal. Chem. Pharm.* 133, 349.

digend, beinahe der Theorie entsprechend, schmierige, nicht destillirbare Nebenprodukte werden nur in sehr geringen Mengen erzeugt.

Wie beim Acetessigester, gelingt es, aus den auf diese Weise dargestellten, einfach organisch substituirten Malonsäureestern auf gleichem Wege zu den zweifach organisch substituirten zu gelangen.

Setzen wir X und Y für irgend einen organischen Rest, J für das damit verbundene Halogen, so haben wir als allgemeinen Ausdruck für alle diese Reactionen:



Zum Nachweis dieser Vorgänge habe ich zunächst die Darstellung von Aethyl- und Diäthylmalonsäureester versucht.

16 g Malonsäureäthylester wurden mit 15 g absolutem Alkohol gemengt, darin 2.3 g Natrium gelöst und gleich darauf 16 g Jodäthyl hinzugebracht. Sofort begann unter bedeutender Erwärmung die Umsetzung und war nach ungefähr halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Der Alkohol wurde möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, die farblose Oelschicht abgehoben und rectificirt. Beinahe die ganze, der Theorie wenig nachstehende Quantität ging zwischen 208 und 210° über und gab bei der Analyse die der Formel des Aethylmalonsäureesters <sup>1)</sup> entsprechenden Zahlen. Durch Verseifung des Esters mit Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether wurde eine krystallinische, bei 111.5° schmelzende Säure erhalten, die sich bei 160° in Kohlensäure und Buttersäure zersetzte, also ein ganz mit der Aethylmalonsäure, wie sie von Wislicenus <sup>2)</sup> und Markownikoff <sup>3)</sup> erhalten wurde, identisches Verhalten zeigte und bei der Analyse auch hierfür passende Zahlen lieferte.

Zur Darstellung des Diäthylmalonsäureesters wurden 36 g Aethylmalonsäureester mit 60 g absolutem Alkohol gemengt, darin 4.6 g Natrium gelöst, die dem Natrium entsprechende Menge Jodäthyl zugesetzt und bis zum Eintritt der neutralen Reaction auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Alkohol grösstentheils ver-

<sup>1)</sup> Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 182, 334.

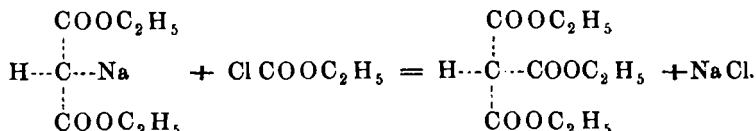
<sup>2)</sup> Annal. Chem. Pharm. 165, 93.

<sup>3)</sup> Annal. Chem. Pharm. 182, 332.

dunstet war, wurde das durch Wasser abgeschiedene Oel rectificirt und ging fast constant ohne jegliche Nebenprodukte bei 223° über. Die Analysen ergaben die dem erwarteten Diäthylmalonsäureester entsprechenden Resultate. Aus diesem Ester wurde auch die in Wasser schwer lösliche, freie Säure, die mit Pimelinsäure isomer ist und bei 112° schmilzt, gewonnen.

In ähnlicher Weise wurde aus Natriummalonsäureester und Benzylchlorür der bei 203° siedende Benzylmalonsäureester und daraus weiter die bei 117° schmelzende, in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende Benzylmalonsäure dargestellt. Letztere gab beim Erhitzen auf 180° unter Entwicklung von Kohlenoxyd die bei 280° siedende bei 47° schmelzende Hydrozimmtsäure.

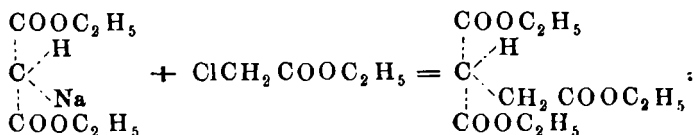
Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf festen, alkohol-freien Natriummalonsäureester wurde der bei 250—255° siedende Formyltricarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung dargestellt:



Durch Verseifen wurde daraus die freie, bei 129° schmelzende Formyltricarbonsäure erhalten.

Ob es möglich ist, aus dem Ester dieser Säure durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat und Chlorkohlensäureester zu einer Kohlenstofftetracarbonsäure zu gelangen, sollen demnächst noch anzustellende Versuche zeigen.

Durch Einwirkung von Monochloressigsäureester auf die Natrium-Verbindung des Malonsäureesters hat Hr. C. Full in meinem Laboratorium den Aethenyltricarbonsäureester nach folgender Gleichung erhalten:



Derselbe ist eine ölige, farblose, zwischen 275 und 280° siedende Flüssigkeit. Die daraus gewonnene, freie Säure ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 159°.

Die Analogie des Malonsäureäthylesters mit Acetessigester geht auch noch weiter. Man kann nämlich dieselben Wasserstoffatome, die durch Natrium herauszunehmen sind, ebenso leicht durch Chlor und Brom substituiren. Nachdem endlich bekannt ist, dass in der Barbitursäure oder dem Malonylharnstoff durch salpetrige Säure nicht

der Wasserstoff der Imidgruppe, sondern das direct mit Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe substituirt wird, so hoffe ich, nach dem von den HH. V. Meyer und Züblin beim Acetessigester eingeschlagenen Verfahren, auch den Nitrosomalonsäure-ester zu erhalten.

**198. M. Schmoeger:** Zur Frage über die Möglichkeit, der Chlorophyll führenden, weder als saprophytisch noch als parasitisch bekannten Pflanze durch Darbietung von organischer Substanz die Kohlensäure der Luft entbehrlich zu machen.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Berichte IX, 1395 hat Hr. A. Stutzer eine kurze Mittheilung, Landw. Versuchsst. XXI, 93, eine ausführliche Abhandlung „Ueber Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze“ veröffentlicht. Er beschreibt darin Versuche, bei denen er chlorophyllgrünen Pflanzen und Pilzen organische Substanzen darbot und dabei Zunahmen der Trockensubstanz des Pflanzenleibes erzielen konnte. Erstere Versuche, bei denen die atmosphärische Kohlensäure ausgeschlossen war, würden beweisen, dass nicht nur die vegetabilische Zelle, sondern auch hochorganisirte Pflanzen, die uns weder als Parasiten noch als Saprophyten bekannt sind, ihren Pflanzenleib aus ihren Wurzeln dargebotener, organischer Substanz aufbauen können.

Stutzer stellte zu diesen Versuchen künstliche Böden her, indem er oxalsauren Kalk oder weinsauren Kalk oder bernsteinsaures Eisen und Sand (zuweilen auch Bimsstein) mit Nobbe'scher Nährlösung zu einem Brei anrührt und in diesen Boden Pflanzen (meist Rapspflanzen) bringt. Die Gefässe mit den jungen Pflänzchen kommen unter tubulirte Glasglocken, die mit der äusseren Atmosphäre nur mittels zweier Kaliröhren communiciren. Bei der einen Hälfte der Versuche kommt ein Gefäss mit concentrirter Natronlauge mit unter die Glocken, bei der anderen Hälfte wird nur die Luft in den Glocken beim Ansetzen des Versuches durch kohlenstofffreie Luft ersetzt. Bei den Versuchen, wo sich keine Natronlauge unter den Glocken befand, wurden immer beträchtliche Trockensubstanzzunahmen erzielt, dort, wo diese anwesend war, geringere, bei Anwendung von oxalsaurem Kalk gar keine Zunahme. Die Trockensubstanzzunahmen bei den Versuchen mit weinsaurem Kalk bei Gegenwart von Natronlauge sind ungefähr halb so gross, als die Zunahmen bei Abwesenheit derselben.

Er folgert aus den Versuchen mit weinsaurem und oxalsaurem Kalk: „Die Carboxylgruppen der Oxalsäure und Weinsäure können indirect durch vorherige Oxydation, die alkoholischen Gruppen der