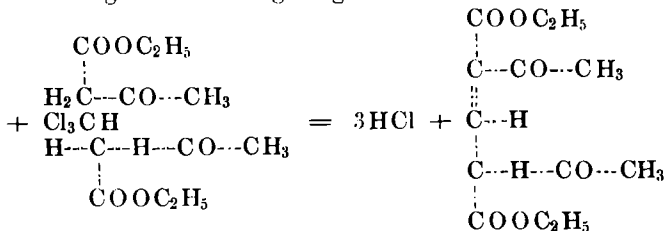


521. M. Conrad und M. Guthzeit: Einwirkung des Chloroforms auf Natriummalonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 26. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Alle bisher von uns beschriebenen Synthesen mittelst Malonsäureester beruhen darauf, dass wir irgend einen einwerthigen Rest ein- oder zweimal in die Malonsäure einführten. Wir haben uns weiter vorgenommen, die beiden leicht beweglichen Wasserstoffatome der Malonsäure auch durch mehrwerthige Radikale zu ersetzen. Hauptsächlich auf Grund der Perkin'schen Synthesen schien uns dies leicht erreichbar durch Condensationen zwischen Aldehyden (resp. Ketonen) und Malonsäure. Als wir aber gerade hierüber orientirende Versuche anstellten, veröffentlichte Hr. Claisen in diesen Berichten¹⁾ eine dasselbe Thema behandelnde vorläufige Mittheilung, die uns veranlasste, einen anderen Weg zu dem vorgesteckten Ziele einzuschlagen. Es soll uns jetzt die Einwirkung mehrfach halogensubstituierter, organischer Reste auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters zu verschiedenen interessanten Derivaten desselben führen. Ueber eine dieser Richtung angehörige, bis zu einem gewissen Abschluss bereits gediehene Untersuchung wollen wir hier berichten.

Bekanntlich haben bereits vor längerer Zeit A. Oppenheim und S. Pfaff²⁾ die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenbringen von Chloroform Chloral, Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloressigester mit Natriumacetessigester der Aethylester der Oxyvitinsäure entsteht. Um diese höchst bemerkenswerthe Ueberführung des Acetessigesters in eine aromatische Verbindung zu erklären, nehmen die genannten Forscher an, dass die Reaktion in zwei Phasen verläuft und zunächst aus zwei Molekülen Acetessigester drei Wasserstoff- resp. Natriumatome austreten und sich mit den Chloratomen des Chloroforms verbinden, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Sonach wäre der Oxyvitinsäureester erst ein secundäres Produkt, das durch Condensation aus der primär gebildeten Diacetylverbindung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 345.

²⁾ Diese Berichte VII, 929; VIII, 882; IX, 321.

einer zweibasischen ungesättigten Säure von der Formel $C_3H_6O_4$ hervorgeht.

Ist diese Ansicht richtig, so muss auch Malonsäureester und Natriumäthylat mit Chloroform eine ähnliche Verbindung liefern und diese, da die Bedingungen zu einer weiteren Condensation fehlen, leicht zu fassen sein. Dass dem wirklich so ist, wird aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen zu erschen sein.

Werden 32 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9.2 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols vermenget und sofort weiter 12 g Chloroform hinzugefügt, so tritt nur langsam in der Kälte, rasch dagegen beim Erwärmen eine Umsetzung ein. Es scheidet sich Kochsalz aus, und die Flüssigkeit erscheint intensiv gelb. Ist nach etwa halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler die Reaktion vollendet, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, die noch heiss vom Chlornatrium und einer kleinen Menge malonsauren Salzes abgesaugt wurde, nach dem Erkalten eine hellgelb gefärbte Natriumverbindung heraus. Dieselbe bildet glänzende Prismen, die in kaltem Wasser und Weingeist wenig, in Aether gar nicht löslich sind. Die Ausbeute hiervon beträgt 20—21 g. Die neutrale wässrige Lösung der Natriumverbindung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Kupferacetat, Zinkacetat und Bleiacetat meist hellgelb gefärbte krystallinische Niederschläge; Silbernitrat erzeugt keine Fällung, wohl aber wird beim Erhitzen Silber reducirt. Eisenchlorid bewirkt eine schöne violette Färbung.

Die Analyse der krystallinischen Calciumverbindung ergab 5.76 pCt. Ca, 6.14 pCt. H, 51.57 pCt. Ca.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{30}H_{42}O_{16}Ca$ ($Ca = 5.73$, $H = 6.01$, $C = 51.59$).

Eine von der ursprünglichen Natriumverbindung ausgeführte Metallbestimmung ergab 6.45 pCt. Na.

Für $C_{15}H_{20}O_8Na$ erfordert die Theorie 6.53 pCt. Na. Zur weiteren Orientirung über die Natur der vorliegenden Natriumverbindung wurde dieselbe mit Salzsäure zersetzt und so ein farbloses Oel gewonnen, welches unter theilweiser Zersetzung zwischen 270—280° siedete, bei 15° das specifische Gewicht 1.131 zeigte und sich auch mit Eisenchlorid violett färbte. Die Analyse führte zur Formel $C_{15}H_{22}O_8$.

	Theorie	Versuch	
C	6.66	6.60	6.71 pCt.
H	54.54	54.96	54.11 »

Nach dem eingangs Erwähnten war zu vermuthen, dass diese Flüssigkeit der Ester einer zweibasischen, ungesättigten Säure ist. Deshalb versuchten wir zuerst, dieselbe mit Alkalien zu verseifen. Als dieses aber nicht gelingen wollte, erhitzen wir in einem Kölbchen am Rückflusskühler mit einem Gemisch von Salzsäure und Weingeist

und bewirkten so eine Abspaltung von Kohlensäure. Nach vollendeter Zersetzung verdunsteten wir den Alkohol, trennten das noch vorhandene, bisher nicht analysirte Oel von der wässerigen Schicht und entzogen dieser mit Aether eine weisse, krystallinische Säure.

Dieselbe schmilzt bei 133° zu einer farblosen Flüssigkeit und ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich.

Der Analyse entspricht die Formel $C_5H_6O_4$.

	Theorie	Versuch
H	4.61	4.96 pCt.
C	46.15	45.74 »

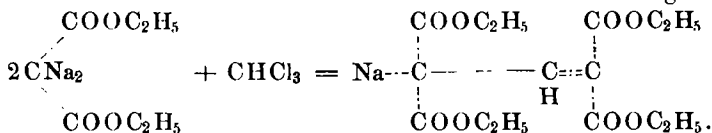
Das durch Fällung des neutralen Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz dieser Säure wurde ebenfalls analysirt.

	Theorie	Versuch
$C_5H_4O_4Ag_2$		
H	1.15	1.28 pCt.
C	17.44	17.36 »
Ag	62.79	62.21 »

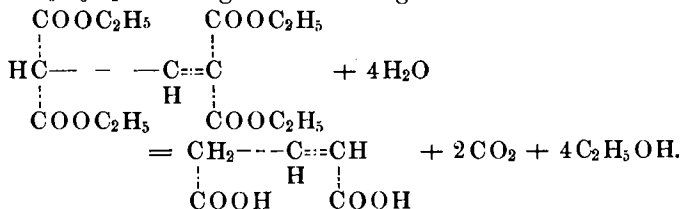
Aufklärung über die Constitution der so erhaltenen Säure verschaffte uns ein damit angestellter Reduktionsversuch, der zu einer Säure von der Formel $C_5H_8O_4$ führte.

	Theorie	Versuch
H	6.06	6.25 pCt.
C	45.45	45.43 »

Dieselbe bildet flache, durchsichtige Prismen, die bei 96° schmelzen und in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Demnach scheint sie identisch mit der Glutarsäure zu sein. Ist dies aber der Fall, so ist ein vollständiger Einblick in die Reaction zwischen Chloroform und Malonsäureester gewonnen. Es treten hierbei zwei Moleküle Dinatriummalonsäureester mit einem Molekül Chloroform unter Austritt von drei Molekülen Kochsalz in Wechselwirkung



Aus dem Ester dieser Natriumverbindung entsteht durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure eine Säure $C_5H_6O_4$ nach folgender Gleichung:



Diese Säure wollen wir wegen ihrer Isomerie mit den Brenzcitronensäuren und wegen ihres Zusammenhanges mit der Glutarsäure Glutaconsäure nennen; die ursprüngliche Verbindung ist dann als der Ester einer Dicarboxyglutaconsäure und das von Oppenheim und Pfaff angenommene Analogon beim Acetessigester als Diacetglutaconsäureester zu bezeichnen.

Ausführlicheres hierüber sowie über analoge Reaktionen wird nach weiter fortgeschrittenen Untersuchungen berichtet.

522. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Barbitursäure-derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 26. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Neben den grossartigen Untersuchungen von Wöhler und Liebig über die Natur der Harnsäure sind es vorzugsweise die sich daran anschliessenden umfassenden Arbeiten Baeyer's gewesen, die uns einen tiefen Einblick in die Zersetzungsprodukte der Harnsäure gewährten. Aus der Fülle der dort verzeichneten Thatsachen hat sich ergeben, dass die zuerst von Baeyer¹⁾ dargestellte und als Malonylharnstoff erkannte Barbitursäure der natürliche Mittelpunkt einer ganzen Reihe von Körpern — der sogenannten Alloxangruppe — ist und vielleicht auch das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure liefern dürfte. Wegen dieser nahen Beziehung zur Harnsäure beansprucht auch die Malonsäure und verschiedene ihrer Derivate ein besonderes Interesse, das noch reger geworden ist, nachdem es C. Grimaux²⁾ gelungen ist, die Barbitursäure durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Malonsäure zu erhalten.

Unsere früheren noch nicht vollständig zum Abschluss gelangten Untersuchungen über Malonsäure führten uns naturgemäss auch zur experimentellen Entscheidung verschiedener Fragen über das Verhalten der Barbitursäure. Im Hinblick auf die zu erwartenden interessanten Verbindungen und der daran sich knüpfenden theoretischen Folgerungen haben wir uns zu einer ausführlicheren Bearbeitung der Barbitursäure entschlossen. Um in dem von uns gewählten Gebiete einige Zeit ungestört zu sein, veröffentlichen wir vorläufig einzelne Thatsachen und Bruchstücke, bis wir das Ganze im Zusammenhange bringen können.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 136.

²⁾ Diese Berichte XII, 378.