

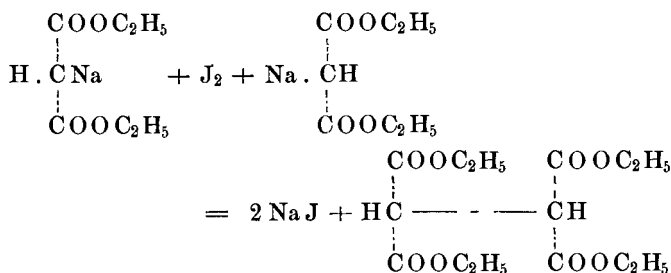
597. C. A. Bischoff und C. Rach: Beiträge zur Kenntniss des Acetylentetracarbonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Darstellung des Acetylentetracarbonsäureesters ¹⁾.

2.3 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, zur erkalteten Lösung 16 g Malonsäureester zugefügt und die klare Flüssigkeit mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann wurden 12.7 g Jod, in Aether gelöst, zufließen gelassen; durch kräftiges Umschütteln wurde Entfärbung der ganzen Jodmenge bewirkt. Hierauf wurde durch Wasser das Jodnatrium ausgezogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, dann geschieden, getrocknet und auf dem Wasserbade eingedampft. Das hinterbleibende Oel erstarrte zu farblosen, bis zu 5 cm langen Prismen, welche sich als reiner Acetylentetracarbonsäureester mit dem Schmelzpunkt 76° C. erwiesen. Oelige Produkte und Jodoform traten niemals auf. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, der Vorgang also analog der Bildung des Diacetsuccinsäureesters ²⁾:



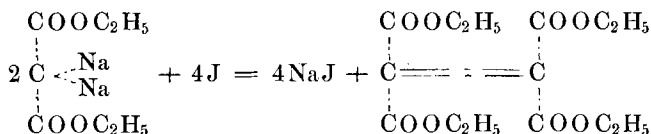
Darstellung des Dicarbintetracarbonsäureesters.

4.6 g Natrium in alkoholischer Lösung mit 16 g Malonsäureester versetzt, schieden eine breiig-gallertige Masse aus. Dieselbe entfärbte ätherische Jodlösung sofort, jedoch wurden von 25.4 g Jod ungefähr 1.5 g nicht mehr umgesetzt. Die, wie oben angegeben, gereinigte Reaktionsmasse erstarrte zu farblosen Krystallen, welche den Schmelzpunkt 54° zeigten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether wurden dieselben geschieden in zuerst sich ausscheidenden Acetylen-

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1046.

²⁾ G. Harrow, Inauguraldissertation Würzburg 1878.

tetracarbonsäureester (lange Prismen, Fp. 76⁰) und kurze, dicke, vier- und sechseitige Prismen, welche den Schmelzpunkt 56⁰ zeigten und sich als reiner Dicarbin-tetracarbonsäureester erwiesen. Die Menge desselben betrug 12 g, die der ersten Krystallisation (Acetylen-tetracarbonsäureester) ungefähr 1 g. Die Trennung gelingt leicht, wenn man in dem Momente, wo die ätherische Lösung die charakteristischen Prismen des Dicarbinsäureesters auszuschcheiden beginnt, in der Kälte filtrirt. Der Process, im Sinne der folgenden Gleichung verlaufend:



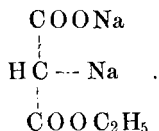
erscheint gegenüber allen bisher¹⁾ angegebenen Darstellungsmethoden des Esters, als am meisten geeignet zur Gewinnung grösserer Mengen desselben.

Dinatriummalonsäureester.

Die soeben beschriebene Reaction liess es vermuthen, dass die beim Zusammengiessen von den 2 Molekülen Natriumäthylat und 1 Molekül Malonsäureester entsprechenden Mengen entstehende Ausscheidung den Dinatriummalonsäureester darstelle; wir stellten daher Versuche an, um denselben zu isoliren. Um überhaupt die Fällung zu erzielen, muss die Alkoholmenge eben hinreichen zur Lösung des Natriumäthylates. Die rasch durch Waschen mit Aether und Abpressen möglichst getrocknete Masse, welche nun ein feines, leichtes, weisses Pulver darstellt, konnte niemals zu völlig constantem Gewicht im Vacuum getrocknet werden. Als die Gewichtsabnahme im gleichen Zeitintervall anfang, gleich zu bleiben, ergaben Natriumbestimmungen 20.09 pCt. Natrium, während für $\text{Na}_2\text{C} \cdot (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 22.5 pCt. sich berechnen. Beim weiteren Trocknen ergab sich für halbtägiges Stehen im Vacuum bei ungefähr 2 g Substanz ein jedesmaliger Gewichtsverlust von 2 bis 3 Milligrammen, was auf eine fortschreitende Zersetzung schliessen lässt. Dass der Dinatriummalonsäureester sich rasch weiter verändert, geht aus folgender Beobachtung hervor. Trennt man die erste Ausscheidung nicht von der Lösung, so erfolgt nach einigen Minuten von selbst Wiederauflösung; wird nun durch Aether eine Fällung hervorgerufen, so fällt ein feines weisses Pulver, welches sich leicht auf dem Filter mit Aether auswaschen und im Vacuum trocknen lässt.

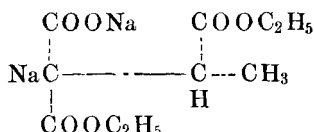
¹⁾ M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 214, 76. Diese Berichte XVI, 2631.

Der Natriumgehalt betrug 26.4 pCt., derselbe entspricht der für die folgende Formel berechneten Menge: 26.1 pCt.:



Ist diese Annahme richtig, so kann man auf diesem Wege vermuthlich zu sauren Malonsäureestern gelangen, worüber zur Zeit Versuche angestellt werden. Durch Verseifen des Malonsäureesters mit sehr verdünnter, wässrig-alkoholischer Natriumhydratlösung im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül konnte kein saurer Ester erhalten werden, sondern nach rasch in der Kälte eingetretener neutraler Reaktion der Lösung war die Hälfte des Esters in neutrales, malonsaures Salz übergegangen, aus welchem durch Ueberführung in das Bleisalz, Zerlegen desselben mit Salpetersäure, Ausziehen mit Aether die reine Säure vom Schmelzpunkt 132° dargestellt wurde.

Eine der beschriebenen Dinatriumverbindung analoge Substanz wurde erhalten durch kurzes Stehenlassen von 2.3 g Natrium, in Alkohol gelöst, mit 26 g Propenyltricarbonsäureester ¹⁾ und darauf folgende Fällung mit Aether: Natrium gefunden in dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparate 16.3 pCt. und 16.1 pCt., berechnet 16.7 pCt. für



Diese leichte Zersetzung der Natriumverbindungen ist insofern bemerkenswerth als, wie wir später zeigen werden, der Eintritt negativer Gruppen dieselbe aufhebt, was übrigens schon A. Baeyer ²⁾ und Perkin beim Acetylentetracarbonsäureester beobachtet haben.

Substitutionsprodukte des Acetylentetracarbonsäureesters.

Dieselben können nunmehr auf drei verschiedenen Wegen erhalten werden:

a) durch direkte Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die Natriumverbindungen des Acetylentetracarbonsäureesters bei höherer Temperatur;

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte. Ann. Chem. Pharm. 214, 53.

²⁾ Diese Berichte XVII, 449.

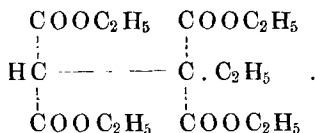
Die Hälfte des Chlormalonsäureesters wurde nach dreitägigem Kochen unangegriffen gefunden, daneben war in der wässrig-alkoholischen Lösung die einem Molekül entsprechende Menge Chlornatrium und die einem Atom Natrium entsprechende Menge als an Acetylenester gebunden vorhanden, was durch Titration mit Salzsäure und Silberlösung, sowie durch Natriumbestimmungen ermittelt wurde.

Angewandt wurden 16 g Malonsäureester, 4,6 g Natrium, 38,8 g Chlormalonsäureester in alkoholischer Lösung. Durch Behandeln mit Aether wurden nach dem Abdestilliren des Alkohols direkt gewonnen 20 g Acetylentetracarbonsäureester (sollten 21,2 g sein), aus der Mutterlauge circa 10 g Chlormalonsäureester destillirt (sollten 19,4 sein). Das in Aether Ungelöste wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand betrug nach dem Trocknen bei 150° 6,58 g und war wesentlich Chlornatrium, woraus sich berechnet $\text{Na} = 2,59 \text{ g}$, die geforderte Menge beträgt 2,3 g. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und durch Titiren mit Normal-Salzsäure darin 2,39 g Natrium statt der erwarteten 2,3 g gefunden. Durch Ausziehen mit Aether wurden daraus noch circa 4 g Acetylenester und 2 g chlormalonsäureesterhaltiges Oel erhalten. Zur Bildung der auch hier auftretenden gelbfärbenden Substanz war daher nur ein minimier Theil des Ingredienzgemisches verbraucht worden.

Erwähnen wollen wir noch, dass wir das Auftreten von Dicarbin-tetracarbonsäureester, welcher nach dem oben mitgetheilten leicht zu erkennen gewesen wäre, bei keiner der beiden wiederholt angestellten Reaktionen beobachten konnten.

b) Die Synthese eines monosubstituirten Acetylentetracarbonsäureesters gelang leicht auf folgendem Wege:

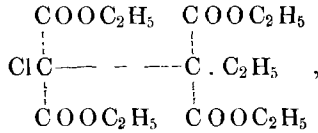
Aethylmalonsäureester (Sdp. 209°) wurde mit der einem Molekül entsprechenden Menge Natriumäthylat und der äquivalenten Menge Chlormalonsäureester in alkoholischer Lösung bis zur neutralen Reaktion gekocht. Wasser fällte ein Oel, welches bei einem Drucke von 150 mm bei ungefähr 200° der Hauptmenge nach überging und sich als Monoäthylacetylentetracarbonsäureester erwies:



Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8$	Gefunden
C 55.49	55.32 pCt.
H 7.51	7.74 »

Die Substanz, welche ein dickflüssiges, farbloses Oel darstellt, verhält sich Chlor gegenüber wie Malonsäureester, indem bei 70—80° ohne Kohlensäureentwicklung der

Monochloräthylacetylentetracarbonsäureester,



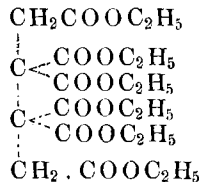
erwies.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{Cl}$	Gefunden	
	I.	II.
Cl 9.33	8.46	8.49 pCt.

Dieser Körper ist ein stechend riechendes, in Wasser unlösliches Oel und besitzt bei 20° C. das spezifische Gewicht 1.076 gegen Wasser von 15°. Destillirt konnte derselbe nicht werden.

Um zu sehen, ob die angegebene Reaktion auch zur Synthese von Estern hochbasischer Säuren sich verwenden liesse, hat der Eine von uns (C. A. Bischoff) die HHrn. Emmert und Full dahier zu Versuchen veranlasst, welche, wie dieselben später mittheilen werden, zur Darstellung der neutralen Ester fünf, sechs-, sieben-, zehn- und vierzehnbasischer Säuren führten.

c) Durch die Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureester entsteht, wie der Eine¹⁾ von uns schon mitgetheilt hatte, eine bei 56.5° schmelzende, in sechsseitigen Tafeln krystallisirende Substanz, welche identisch ist mit dem von Hrn. Emmert aus Natriumäthenyltricarbonsäureester und Monochloräthenyltricarbonsäureester dargestellten Butonhexacarbonsäureester,

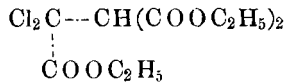


Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$	Gefunden
C 53.87	53.66 pCt.
H 9.94	7.39 »

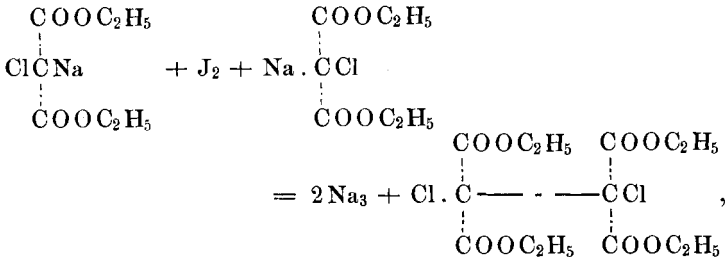
1) C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1046.

Einwirkung von Chlor auf Acetylentetracarbonsäureester.

Während alle¹⁾ seither untersuchten monosubstituirten Malonsäureester, so wie dieser selbst, bei 70—80° ein Wasserstoffatom leicht durch Chlor beim direkten Einleiten des Gases ersetzen lassen, macht auch hier der Acetylentetracarbonsäureester eine Ausnahme; die der Bildung des Monochlorderivates entsprechende Menge Chlor beträgt 10.05 pCt., während auch bei längerem Einleiten nur 5.74 pCt. aufgenommen wurden. Erst bei 200° begann die regelmässige Entfärbung, dabei entwickelte sich aber ausser Salzsäure viel Kohlensäure und wahrscheinlich Chloräthyl. Der restirende Syrup enthielt nach dem Waschen und Trocknen im Vacuum 22.27 pCt. Chlor; für Dichloräthylntricarbonsäureester berechnen sich 22.54 pCt. Da wir durch Verseifung aus diesem Körper keine Weinsäure erhalten konnten, so dürfte derselbe das unsymmetrische Derivat darstellen:



Um nach folgendem Schema den zur Synthese der Weinsäure erforderlichen symmetrischen Dichloracetylentetracarbonsäureester zu erhalten:



liessen wir die entsprechenden Mengen aufeinander einwirken. Die ätherische Jodlösung zur alkoholisch-ätherischen Lösung des Natriumchloromalonsäureesters²⁾ gebracht, wurde sofort entfärbt. Nach kurzem Stehen begann die Masse jedoch Jod wieder auszuschleiden und als wir die Lösungsmittel verdunstet hatten, hinterblieben Krystalle vom Aussehen des Dicarbin-tetracarbonsäureesters, welche, durch Waschen mit Natriumthiosulfatlösung gereinigt, den Schmelzpunkt 56° zeigte und die für Dicarbin-tetracarbonsäureester geforderten Zahlen bei der Analyse ergaben:

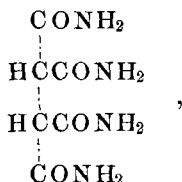
	Ber. für C ₁₄ H ₂₀ O ₈	Gefunden
C	53.16	52.92 pCt.
H	6.33	6.09 »

¹⁾ M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 219 ff. M. Guthzeit, ebendas. p. 232.

²⁾ M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 209, 243.

Da wir gefunden haben, dass Chlormalonsäureester aus Jodnatrium schon bei gelindem Erwärmen Jod frei macht, so wird wohl der intermediär gebildete Dichloracetylentetracarbonsäureester durch das entstandene Jodnatrium zersetzt worden sein. Von einer Wiederholung des Versuches unter anderen Bedingungen sehen wir ab, da Hr. Dr. Just dahier uns mittheilte, dass er auf die Synthese der Weinsäure bezügliche Versuche schon im Gange hat.

Ebenso beabsichtigen wir, die Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylentetracarbonsäureester, welche uns bisher zu dem Acetylentetracarbonylamid (N gefunden 26.80 pCt., berechnet 27.73 pCt.),



einer in kurzen, rechtwinkligen, in kaltem Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen, farblosen, sich oberhalb 230° ohne vorheriges Schmelzen ersetzenden Substanz führten, nicht fortzusetzen, da Hr. Prof. Dr. M. Conrad in Aschaffenburg die von uns auf diesem Wege beabsichtigte Synthese der Hydurylsäure ¹⁾ auszuführen bereits begonnen hat.

598. C. A. Bischoff und C. Rach: Ueber neue Derivate der Orthonitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Orthonitrobenzoësäure stammte theils aus der Kahlbaum'schen Fabrik, woselbst dieselbe durch Nitriren der Benzoësäure dargestellt war, theils wurde sie durch Oxydation des Orthonitrotoluols durch Kaliumpermanganat gewonnen. Da die letztere glatt verlaufende Methode grosse Gefässe erfordert, so freuten wir uns, als Hrn. Dr. Schuchhardt in Görlitz auf unseren

¹⁾ M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 70.