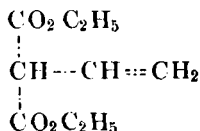


221. W. H. Perkin (junior): Ueber die Trimethylen-
dicarbonsäure (1, 1).

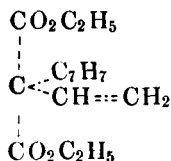
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 20. April.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass der Trimethylen-dicarbonsäureäther beim Behandeln mit Benzylchlorid und Natriumäthylat vollständig unangegriffen bleibt.

Nach diesem Versuch war es sehr unwahrscheinlich, dass dieser Aether die von Fittig²⁾ vorgeschlagene Formel



besitzen konnte, da ein solcher Aether bei der Behandlung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid, analog der Entstehung des Benzylmethylmalonsäureäthers³⁾ aus dem Methylmalonsäureäther einen Benzylvinylmalonsäureäther



liefern sollte.

Vor kurzer Zeit⁴⁾ haben Fittig und Marburg an der Stichtigkeit dieses Beweises der Constitution der Trimethylen-dicarbonsäure gezweifelt, weil ich bei meinen Versuchen den Trimethylen-dicarbonsäureäther zuerst mit Benzylchlorid mischte und darauf mit Natriumäthylat versetzte.

Um allen Zweifel über diesen Punkt zu beseitigen, habe ich das Experiment wiederholt, und es diesmal nach der von Fittig und Marburg vorgeschlagenen Methode angestellt.

Zu einer Lösung von 1.8 g Natrium in 20 g absolutem Alkohol wurden unter vorsichtiger Abkühlung 14 g Trimethylen-dicarbonsäureäther und dann nach etwa 2 Minuten 9.5 g Benzylchlorid hinzugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach etwa einer Stunde reagirte das Gemisch neutral. Hierauf wurde Wasser zugegeben, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1734, vergl. Journ. chem. Soc. 1885, I, 820.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 25.

³⁾ Conrad Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 177.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3414.

und dann fractionirt. Bis auf einen ganz kleinen Rückstand ging Alles zwischen 175—220° über, es hatte sich also offenbar kein Benzylvinylmalonsäureäther gebildet.

Die Fraction 175—220° gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali, neben viel Trimethyldicarbonsäure, die dem angewandten Benzylchlorid fast entsprechende Menge Benzyläther.

Es ist bei diesem Versuch offenbar einerlei, ob man zu dem Trimethyldicarbonsäureäther zuerst das Benzylchlorid und dann das Natriumäthylat hinzusetzt, oder die Reaction wie oben angegeben ausführt.

Ganz andere Resultate erhielt ich, entgegen den Erfahrungen von Fittig und Marburg¹⁾, beim Behandeln eines Gemisches von Methylmalonsäureäther und Benzylchlorid mit Natriumäthylat.

Neben wenig Benzyläther bildete sich nach diesem Verfahren eine bedeutende Quantität von Benzylmethylmalonsäureäther, während nach Fittig und Marburg nur Benzyläther entstehen sollte.

Auch ist die Behauptung Fittig und Marburg's, dass ich bei meinen theoretischen Ableitungen sehr grosses Gewicht darauf legte, dass die Vinaconsäure (Trimethyldicarbonsäure) sich nicht mit Brom vereinige, unrichtig. Man weis nach den Versuchen von Freund²⁾, dass das Trimethylen selbst, wenn auch nur sehr langsam, sich doch mit Brom vereinigt unter Bildung von Trimethylenbromid. Es war mir also sehr schwer verständlich, dass die Trimethyldicarbonsäure gegen Brom so beständig sein sollte.

Als ich die Lösung der Säure in Chloroform mit Brom 14 Tage, allerdings im Dunkeln, stehen liess, konnte ich keine Veränderung wahrnehmen, und beim Verdunsten der Lösung erhielt ich beinahe die ganze Menge Säure unverändert zurück.

Hr. Röder³⁾ in seiner Abhandlung über die Vinaconsäure bestätigt diese Beobachtung in willkommener Weise. Auch Fittig⁴⁾ selbst in seinen theoretischen Ableitungen über die Constitution der Vinaconsäure nimmt an, dass diese Säure von Brom bei gewöhnlicher Temperatur entweder gar nicht oder nur sehr langsam angegriffen wird.

Jetzt aber, da es Fittig und Marburg gelungen ist, beim Behandeln dieser Säure im Tageslicht mit Brom ein Dibromderivat von der Formel $C_3H_4Br_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ zu erhalten, stimmen die Eigenschaften der Trimethyldicarbonsäure mit denen des Trimethylens selbst vollkommen überein. Die weitere Untersuchung dieser Dibromsäure muss

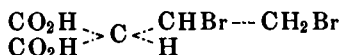
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3414.

²⁾ Monatshefte 1882, 625.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 18.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 29.

endgültig entscheiden, ob die Vinaconsäure eine Vinylmalonsäure ist oder nicht. Im ersteren Fall muss die Dibromsäure die Formel



besitzen. Ist aber die Säure durch Sprengung des Trimethylenringes entstanden, so wird ihre Constitution durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Ein weiterer Beweis auf chemischem Wege für die Richtigkeit der Auffassung dieser Säure als Trimethylenendicarbonsäure ist von Hrn. Prof. Franchimont¹⁾ gebracht worden. Dieser Forscher hat gefunden, dass, wenn man die monosubstituirten Malonsäuren mit der wirklichen Salpetersäure behandelt, dieselben zersetzt werden unter Entwicklung von genau zwei Molekülen Kohlensäure. Die disubstituirten Malonsäuren dagegen werden absolut nicht angegriffen.

Hr. Prof. Franchimont hatte die Güte, diese interessanten Versuche auf die Trimethylen- und Tetramethylenendicarbonsäure auszuweiten. Er fand, dass diese Säuren sich genau wie disubstituirte Malonsäuren verhalten. Selbst nach 10 tägiger Berührung mit der Salpetersäure hatte sich keine Blase von Kohlensäure entwickelt und nach dem Extrahiren mit Aether gelang es ihm, fast die ganze Menge Säure unverändert wiederzugewinnen.

Schliesslich zeigen auch die physikalischen Eigenschaften der Trimethylenendicarbonsäure sehr deutlich, dass sie kaum eine Vinylmalonsäure sein kann, sondern eine gesättigte Säure ist. Hr. Dr. J. H. Gladstone hatte die Güte, den Trimethylenendicarbonsäureäther optisch zu untersuchen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

»Die Ergebnisse meiner Untersuchungen des Trimethylenendicarbonsäureäthers sprechen sehr dafür, dass derselbe als gesättigter Körper aufzufassen ist.

Die folgenden sind die Resultate meiner Messungen bei 7°:

	Specificisches Gewicht = 1.0708.
Lichtbrechungsvermögen für A	= 1.4351 (7° C.),
» D	= 1.4399 » »
» H	= 1.4554 » »
specifische Refraction A	= 0.4063 » »
» Dispersion	= 0.0190 » »
Brechungsäquivalent A	= 75.57 » »

¹⁾ Recueil des Travaux chimiques 1885, 398 u. 399.

Der berechnete Brechungsäquivalent eines gesättigten Körpers von der Formel $C_9H_{14}O_4$ ist 75.6.

Ferner sollte, nach Analogie, die spezifische Dispersion eines solchen gesättigten Körpers etwa 0.0190.

Wenn der Aether dagegen nur ein paar doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, so würde die Dispersion bis 0.0240 oder 0.0250 gesteigert werden.«

Die magnetische Circular-Polarisation des Trimethyldicarbonsäureäthers, welche mein Vater bestimmt hat, bestätigt in willkommener Weise die Resultate Gladstone's, wie aus Folgendem ersichtlich:

Specificsches Gewicht des Trimethyldicarbonsäureäthers:

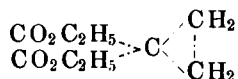
$$d \cdot \frac{15^0}{15^0} = 1.06455 ,$$

$$d \cdot \frac{25^0}{25^0} = 1.05657 .$$

Magnetische Rotation:

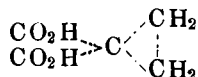
t	Spec. Rotation.	Mol.-Rotation.	
17 ⁰	0.9454	9.191	
17.5	0.9439	9.180	
18	0.9436	9.181	
18.5	0.9389	9.138	
14.4	0.9416	9.136	
14.4	0.9443	9.162	
14.4	0.9465	9.183	
14.8	0.9435	9.157	
Mittel	16.1	0.9434	9.166

Die berechnete Molekular-Rotation eines gesättigten Körpers von der Formel



wäre 8.842, während Vinylmalonsäureäther die Molekular-Rotation 10.258 haben würde. Die gefundenen Zahlen zeigen also deutlich, dass der Körper kein Vinylmalonsäureäther ist.

Durch diese Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass die Trimethyldicarbonsäure (1.1) wirklich die Formel



besitzt.

Hoffentlich wird es mir später gelingen, die wirkliche Vinylmalonsäure darzustellen, um dann einen directen Vergleich derselben mit der Trimethyldicarbonsäure zu ermöglichen.