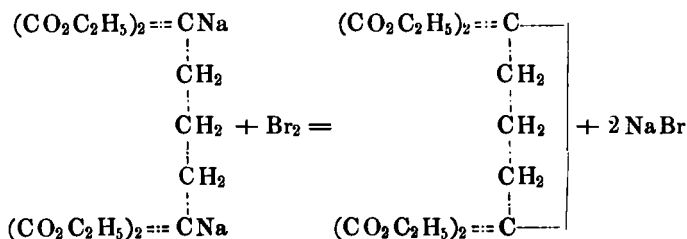


222. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther.

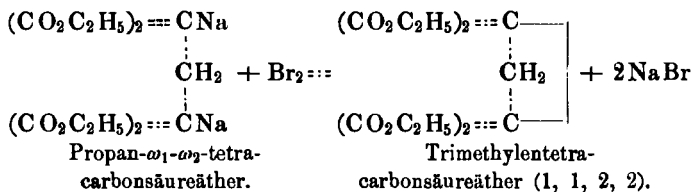
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. April.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass, wenn man die Dinatriumverbindung des Pentan- $\omega_1\omega_2$ -tetracarbonsäureäthers mit Brom behandelt, unter Austritt von Bromnatrium der Aether der Tetracarbonsäure des Pentamethylens entsteht nach folgender Gleichung:



Bei einer so glatten Synthese, wie diese, kann man kaum annehmen, dass die Reaction in anderem Sinne verläuft, z. B. unter Bildung ungesättigter Verbindungen, und es war daher von Interesse zu versuchen, ob es nicht möglich wäre, in ähnlicher Weise Verbindungen des Tetramethylens und des Trimethylens darzustellen. Besonders wäre es interessant eine Synthese von Trimethylenverbindungen zu finden, welche die Bildung von Vinylderivaten ausschliessen würde. Um eine solche Synthese zu bewerkstelligen, musste man die Dinatriumverbindung eines Propan- $\omega_1\omega_2$ -tetracarbonsäureäthers mit Brom behandeln:

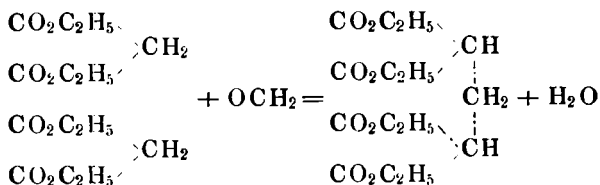


Dieser Trimethylen-tetracarbonsäureäther würde dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in die von Conrad und Guthzeit<sup>2)</sup> durch die Einwirkung von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäureäther auf Natriummalonsäureäther dargestellte Trimethylen-dicarbon-säure (1, 2) übergeführt werden. Wenn auch die glatte Synthese von Trimethylen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3246.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1185.

derivaten nach dieser Reaction noch nicht bewerkstelligt werden konnte, so möchte ich doch die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft schon jetzt mittheilen, um mir dieses Arbeitsgebiet zu reserviren. Der für diese Untersuchung nöthige Propantetracarbon säureäther wurde nach der schönen Methode von Claisen und Komnenos<sup>1)</sup> durch Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther dargestellt.



Um diesen Aether darzustellen, werden 30 g Malonsäureäther, 5 g Paraformaldehyd<sup>2)</sup> (Trioxymethylen) und 45 g Essigsäureanhydrid etwa zwei Tage lang auf 120–140° erhitzt. Nach dem Abdestilliren von Essigsäure und unverändertem Essigsäureanhydrid steigt das Thermometer rasch bis auf 190°, zwischen welcher Temperatur und 250° etwa 12 g übergehen<sup>3)</sup>. Der über 250° siedende Rückstand, welcher das Hauptproduct der Reaction enthält, wird dann weiter im Vacuum fractionirt. Unter einem Druck von 100 mm geht schon bei der ersten Destillation fast alles zwischen 220–240° über, und nach mehrmaligem Fractioniren wurde ein farbloses Oel erhalten, welches constant bei 240–241° (100 mm) übergang und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 145.

<sup>2)</sup> Das bei diesen Versuchen angewandte Trioxymethylen verdanke ich der Liberalität des Hrn. Dr. Loew.

<sup>3)</sup> Diese niedrige Fraction dürfte ausser etwas unverändertem Malonsäureäther den Methylenmalonsäureäther  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C} = \text{CH}_2$  enthalten, ein Körper, welcher wegen seiner Isomerie mit dem Fumarsäureäther und Malonsäureäther von einigem Interesse wäre. Ich habe diesen Körper mit Bestimmtheit noch nicht isoliren können. Einmal, als ich Malonsäureäther mit einem Ueberschuss von Formaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzte und das Product bei möglichst niedriger Temperatur (im Vacuum) fractionirte, erhielt ich eine kleine Quantität eines Oeles, welches bei gewöhnlichem Druck bei etwa 208–212° überdestillirte und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

| Ber. f. $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ | Gefunden   |
|--|------------|
| C 55.81  | 55.40 pCt. |
| H 6.98   | 7.31 »     |

Ob dieser Aether in der That der gewünschte Methylenmalonsäureäther war, müssen weitere Versuche bestätigen.

|   | Berechnet für | Gefunden |            |
|---|---------------|----------|------------|
| $(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 = \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH} = (\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ |               | I.       | II.        |
| C   | 54.22         | 53.93    | 54.07 pCt. |
| H   | 7.23          | 7.17     | 7.45 »     |

Dieser Körper ist daher Propan- $\omega_1$ - $\omega_2$ -tetracarbonsäureäther.

Dieser Aether bildet ein sehr dickes, farbloses, schwach riechendes Oel, welches in reinem Zustande bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt flüchtig ist.

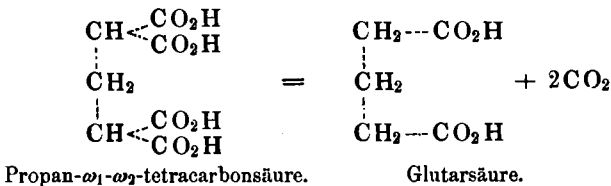
Kocht man diesen Aether mit alkoholischem Kali etwa 3 Stunden am Rückflusskühler, so wird er leicht verseift. Zur Isolirung der freien Säure wurde das Ganze auf dem Wasserbad eingedampft, die zurückbleibende, halb feste Masse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann so lange mit reinem Aether extrahirt, bis eine Probe der ätherischen Lösung beim Verdunsten nur wenig Säure hinterliess (etwa 20 mal).

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und die zurückbleibende dicke, ölige Säure so lange auf 200—220° erhitzt, bis die heftige Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Es blieb ein dunkelbraunes Oel zurück, welches beim Stehen nur wenige Krystalle absetzte und bei der Destillation sich zum grössten Theile zersetzte.

Um es zu reinigen, wurde es durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure ätherificirt und dann der so erhaltene stark bräunlich gefärbte Aether fractionirt. Es ging fast alles zwischen 220—240° als ein farbloses Oel über, welches, da es beim Verseifen mit alkoholischem Kali Glutarsäure lieferte, unzweifelhaft Glutarsäureäther (Sdp. 236°) war. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 96—98° (Glutarsäure bei 97.5°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

|   | Ber. für                                  | Gefunden   |
|---|---|------------|
|   | $\text{CH}_2$                             |            |
|   | $\text{CH}_2 \cdots \text{CO}_2 \text{H}$ |            |
| C | 45.45                                     | 45.50 pCt. |
| H | 6.06                                      | 6.10 »     |

Diese Glutarsäure entsteht aus der durch Verseifung des Aethers zuerst gebildeten Propan-tetracarbonsäure durch Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure nach der Gleichung:



Giebt man zu der ätherischen Lösung des Propantetracarbon-säureäthers (2 Mol.) Natriumäthylat hinzu, so fällt nach kurzer Zeit eine dicke, voluminöse Natriumverbindung aus, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum folgende, mit der Formel  $C_{15}H_{22}Na_2O_8$  annähernd übereinstimmende Zahlen gab.

|    |           |            |
|----|-----------|------------|
|    | Berechnet | Gefunden   |
| Na | 12.23     | 12.85 pCt. |

Behandelt man die in Aether suspendirte Natriumverbindung mit Jod, so verschwindet zuerst die Farbe des letzteren augenblicklich, sobald aber etwa ein Atom Jod eingetragen worden ist, tritt Entfärbung selbst beim Erwärmen nicht mehr ein.

Wendet man dagegen Brom statt Jod an, so wird bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit genau ein Molekül desselben verbraucht.

Um nun das Product dieser Reaction zu untersuchen, wurde das Ganze mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und eingedampft. Es blieb ein farbloses, sehr dickes Oel zurück, welches zunächst mit alkoholischem Kali verseift wurde.

Zur Isolirung der gebildeten Säuren wurde das Product auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure genau neutralisirt. Auf Zusatz von Bleiacetat wurde das Bleisalz der Säure gefällt, welches nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die von dem Schwefelblei abfiltrirte wässrige Lösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen Syrup, welcher zunächst so lange auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwicklung beendetigt war. Der dunkelgefärbte Rückstand wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und wieder eingedampft, wobei ein nur wenig gefärbtes Oel zurückblieb, welches nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Neigung zum Erstarren zeigte.

Diese rohe Säure wurde dann durch Ueberführung in das Silbersalz und Behandlung desselben mit Jodäthyl in den Aethyläther umgewandelt<sup>1)</sup>.

Das so erhaltene Oel wurde dann im Vacuum (40 mm) destillirt. Es ging eine kleine Quantität eines farblosen Oeles über, während bei weitem der grösste Theil als ein nicht unzersetzt destillirendes Oel in der Retorte zurückblieb.

Das Destillat wurde nochmals bei gewöhnlichem Drucke fractionirt und der zwischen  $220-250^{\circ}$  übergehende Theil mit alkoholischem Kali verseift.

<sup>1)</sup> Nicht mit Alkohol und Salzsäure, da durch diese Behandlung der Trimethylenring möglicher Weise gesprengt werden konnte.

Nach dem Eindampfen, Ansäuern mit Salzsäure und mehrmaligem Extrahiren mit Aether wurde eine ölige Säure erhalten, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum Theil erstarrte.

Die Krystalle wurden durch Ausbreiten auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit, und konnten dann durch Auswaschen mit kleinen Quantitäten von Aether farblos erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurden sie in wenig Wasser gelöst, aus welcher Lösung die Säure beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum in farblosen, bei 132—134° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte. Prof. Conrad hatte die Güte, mir ein schönes Präparat seiner bei 137° schmelzenden Trimethylendicarbonsäure (1. 2) zu übersenden, und ein Vergleich dieser Säure mit der von mir erhaltenen zeigte, dass diese beiden Säuren in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen. Beide geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceinreaction in prachtvollster Weise.

Leider ist die Ausbeute an dieser Säure aus dem Propantetracarbonsäureäther so gering, dass es bis jetzt nicht möglich war, die Identität derselben mit der Trimethylendicarbonsäure (1. 2) festzustellen. Eine Analyse des Silbersalzes gab indessen die folgenden mit der

Formel  $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH} \cdots \text{COO Ag} \\ \text{CH} \cdots \text{COO Ag} \end{cases}$  annähernd übereinstimmenden Zahlen.

|    | Berechnet | Gefunden   |
|----|-----------|------------|
| Ag | 62.79     | 62.25 pCt. |

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

### 223. V. v. Richter: Ueber den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen.

(Eingegangen am 24. April.)

Die nachstehenden Darlegungen beanspruchen nicht etwas völlig neues zu bringen; sie dürften aber geeignet sein zur Verdeutlichung der Erscheinung der Nichtschmelzbarkeit beizutragen.

Bekanntlich vermögen schmelzbare, feste Körper, wie das von Lothar Meyer am Jod nachgewiesen wurde, beim Erhitzen nicht mehr zu schmelzen, wenn sie sich unter einem gewissen geringeren Druck befinden. Carnelley, der diese Erscheinung auch am Eisen nachwies, hat die Ansicht ausgesprochen, dass dieselbe durch ein besonderes Naturgesetz bedingt sei; er bezeichnete den zur Schmelzung nöthigen Minimaldruck als »kritischen Druck« und definirte denselben