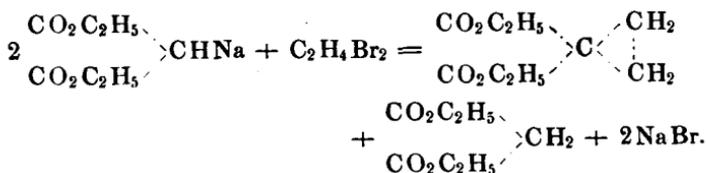


430. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Tetramethylen-
dicarbonsäure (1, 2).

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch.
zu München.]

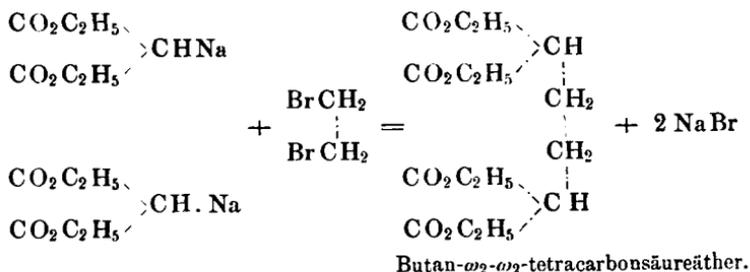
(Eingegangen am 14. Juli.)

Lässt man Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther einwirken, so bildet sich als Hauptproduct der Reaction der Aether der Trimethylen-dicarbonsäure ¹⁾ (1, 1) nach der Gleichung:



Neben diesem Aether bildet sich bei dieser Synthese stets eine kleine Quantität eines hochsiedenden Oeles, welches in der Retorte nach dem Abdestilliren des Trimethylen-dicarbonsäureäthers zurückbleibt und durch Fractioniren im Vacuum gereinigt werden kann. Die weitere Untersuchung dieses Oeles hat nun gezeigt, dass dasselbe als ein Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäureäther aufzufassen ist.

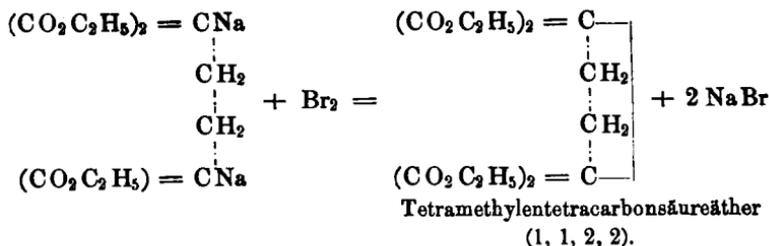
Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



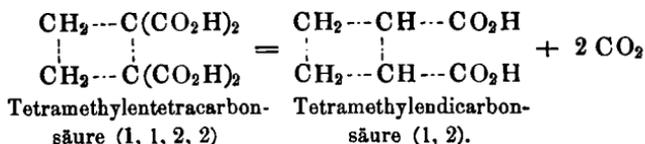
Dieser Körper entspricht in seinem ganzen Verhalten dem früher beschriebenen Pentan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäureäther ²⁾. Mit Natriumäthylat behandelt liefert er eine Dinatriumverbindung, welche durch die Einwirkung von Brom leicht und quantitativ in den Aether der Tetramethylen-tetracarbonsäure (1. 1, 2, 2) übergeführt werden kann.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 54, 323; XVIII, 1734; XIX, 1049. Vergl. Fittig und Roeder, Annalen 227, 13.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3246.



Verseift man diesen Aether, so erhält man die freie Tetramethylen-tetracarbonsäure (1, 1, 2, 2), welche beim Erhitzen auf 180° 2 Moleküle Kohlensäure abgibt unter Bildung der Tetramethylen-dicarbon-säure (1, 2):



Da diese Säure für die Theorie der Tetramethylenverbindungen von einigem Interesse zu sein versprach, habe ich dieselbe etwas näher untersucht und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäureäther.

Zur Isolirung dieses Aethers wird das durch Extrahiren mit Aether erhaltene Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch Oeltropfen übergehen, und der Rückstand dreimal mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Butantetracarbonsäureäther als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches durch Fractioniren im Vacuum gereinigt wird. Schon bei der ersten Destillation (bei 225 mm) geht der grösste Theil zwischen 250—290° über, und bei oft wiederholtem Fractioniren erhält man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 275—280° übergeht und folgende Zahlen bei der Analyse giebt:

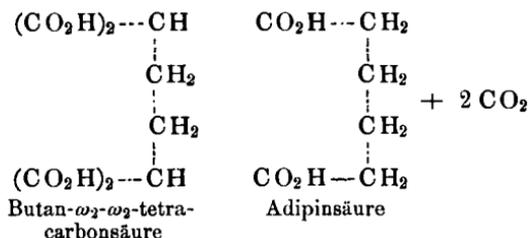
	Ber. für C ₁₆ H ₂₆ O ₈	Gefunden
C	55.49	55.22 pCt.
H	7.51	7.66 „

Der Butantetracarbonsäureäther ist eine sehr dicke, farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 0° noch nicht erstarrt.

Die Ausbeute dieses Aethers nach dieser Methode lässt viel zu wünschen übrig. Aus 300 g Malonsäureäther habe ich im günstigsten Falle höchstens 10 g reiner Substanz erhalten können. Butantetracarbonsäureäther siedet unter

100 mm Druck bei 248—252°
225 » » » 275—280°.

Um zu beweisen, dass dieser Aether die ihm in der Einleitung zugeschriebene Constitution wirklich besitzt, wurde derselbe durch Verseifung in die freie Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäure übergeführt. Aus dieser Säure entsteht dann durch Abspaltung von Kohlensäure Adipinsäure:



Kocht man den reinen Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali, so tritt leicht Verseifung ein unter schwacher Braunfärbung der Masse.

Um die freie Säure zu isoliren, wird das Product mit Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt bis aller Alkohol verjagt ist. Die alkalische Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt, und mit einem Ueberschuss von essigsaurem Blei versetzt, wobei das Bleisalz der Butan- ω_2 - ω_2 -tetracarbonsäure als dicker, weisser Niederschlag gefällt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure suspendirt man das Bleisalz in wenig Wasser, leitet bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff durch, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefelblei, und dampft die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum ein. Auf diese Weise erhält man die Butantetracarbonsäure als fast farblosen, dicken, allmählich krystallinisch erstarrenden Syrup, welcher in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Eine Analyse des aus dem Ammoniumsalze durch Fällen mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes gab die folgenden mit der Formel $(\text{CO}_2\text{Ag})_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}(\text{CO}_2\text{Ag})_2$ annähernd übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	65.22	64.27 pCt.

Erhitzt man diese Säure einige Zeit auf 200°, so werden zwei Moleküle Kohlensäure abgespalten unter Bildung eines bräunlich ge-

färbten Oeles, welches nach dem Destilliren beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle von öligen Beimengungen durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit und dann in möglichst wenig Wasser gelöst. Lässt man diese Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eindampfen, so erhält man farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 146—148°. Diese Säure war offenbar Adipinsäure. (Schmelzpunkt 149°.) Leider reichte die Menge zur Analyse nicht aus.

Tetramethylen-tetracarbonsäure (1, 1, 2, 2).

Giebt man zu der ätherischen Lösung des Butantetracarbonsäureäthers (1 Mol.) eine ätherische Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so scheidet sich in kurzer Zeit die Dinatriumverbindung des Aethers in farblosen Flocken aus, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether die folgenden Zahlen bei der Analyse lieferten:

Ber. für $C_{16}H_{24}Na_2O_8$	Gefunden
Na 11.79	11.35 pCt.

Diese Dinatriumverbindung ist ziemlich beständig und löst sich im Wasser klar auf, giebt man aber einen Tropfen Salzsäure hinzu, so wird dieselbe augenblicklich zersetzt unter Ausscheidung eines Oeles. Diese Dinatriumverbindung wird nun, wie in der Einleitung erwähnt wurde, durch Behandlung mit Brom in den Aether der Tetramethylen-tetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) umgewandelt. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zu einer Lösung von 21 g Butantetracarbonsäureäther in etwa 100 g reinem Aether wurde eine mit Aether versetzte Lösung von 3 g Natrium in möglichst wenig Alkohol zugesetzt und das Ganze bis zur vollständigen Ausscheidung der Natriumverbindung etwa 5 Minuten stehen gelassen.

Zur Zersetzung dieser Natriumverbindung wurden dann unter Umrührung und Abkühlung 10 g Brom tropfenweise zugegeben.

Die Farbe des Broms verschwindet zuerst augenblicklich unter bedeutender Erwärmung, die letzten Tropfen des Broms müssen der Flüssigkeit eine andauernde schwach gelbe Färbung ertheilen.

Nach etwa einer Stunde giebt man Wasser hinzu, hebt die ätherische Lösung ab und verdunstet, wobei der rohe Tetramethylen-tetracarbonsäureäther als farbloser Syrup zurückbleibt.

Zur Gewinnung der freien Säure kocht man den Aether mit einer Lösung von 16 g Kali in wenig Alkohol etwa 8 Stunden am Rück-

flusssäure, verjagt dann den Alkohol auf dem Wasserbade und neutralisirt mit Essigsäure. Auf Zusatz von essigsauerm Blei fällt dann das Bleisalz als dicker, weisser Niederschlag aus. Dieses Salz wird durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von löslichen Salzen befreit und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Verdunstet man die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung über Schwefelsäure im Vacuum, so hinterbleibt die freie Tetramethylentetracarbonsäure als farbloser Syrup, welcher in kurzer Zeit fast vollständig erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle auf dem Thonteller mit wenig Benzol ausgewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ --- C} \begin{array}{l} \text{--- C O}_2\text{H} \\ \text{--- C O}_2\text{H} \end{array} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{ --- C} \begin{array}{l} \text{--- C O}_2\text{H} \\ \text{--- C O}_2\text{H} \end{array} \end{array}$	Gefunden
C	41.38	41.01 pCt.
H	3.45	3.75 »

Die Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 145—150° schmilzt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Tetramethyldicarbonensäure (1, 2).

Die Tetramethylentetracarbonsäure zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, quantitativ in 2 Moleküle Kohlensäure und die Tetramethyldicarbonensäure (1, 2), wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde. Da aber beim Erhitzen im trocknen Zustande dunkle Färbung der Masse leicht eintritt, so wurde die Zersetzung der Tetracarbonsäure in wässriger Lösung vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die mässig concentrirte, wässrige Lösung der Tetracarbonsäure in zugeschmolzener Röhre 2 Tage lang auf 180—200° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein bedeutender Druck. Zur Gewinnung der neuen Säure wurde der fast farblose Röhreninhalt filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine schwach bräunlich gefärbte, syrupartige Masse zurückblieb, welche aber nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Sie wurde daher durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure ätherificirt und der so erhaltene Aether zuerst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Auf diese Weise erhielt man

etwa 5 g eines farblosen, bei 238—242° siedenden Oeles, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für	$\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$	Gefunden
	$\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$	
C	60.00	59.83 pCt.
H	8.00	8.38 »

Der Tetramethylen dicarbonsäureäther (1, 2) ist eine schwach riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 238—242° siedet, also beträchtlich höher als der Tetramethylen dicarbonsäureäther (1,1) (Sdp. 223°). Zur Gewinnung der freien Säure wurde der Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann behufs Entfernung des Alkohols zur Trockne eingedampft und die zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit ganz reinem Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers erhält man eine farblose, krystallinische Masse, welche nahezu reine Tetramethylen dicarbonsäure ist. Um die ganz reine Säure zu gewinnen, löst man die Masse in wenig Wasser und lässt die Flüssigkeit zum Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose, federähnliche Krystalle aus, welche nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen bei der Analyse lieferten:

Ber. für	$\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2 \text{H}$	Gefunden	
	$\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO}_2 \text{H}$	I.	II.
C	50.00	49.62	49.65 pCt.
H	5.56	5.70	5.99 »

Die Tetramethylen dicarbonsäure (1, 2) schmilzt bei 130°. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, schwerer dagegen in Ligroin und Benzol. Sie ist isomer mit der Tetramethylen dicarbonsäure (1, 1) (Schmp. 154—156°), ferner mit der Aethylfurmarsäure, der Diacrylsäure, der Tetrylen dicarbonsäure, der Allylmalonsäure u. s. w.

Die Salze dieser Säure sind sehr gut charakterisirt. Das Silber-salz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniak-salzes als schweren, weissen Niederschlag.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4 \text{Ag}_2$	Gefunden
Ag 60.33	59.77 pCt.

Besonders schön und charakteristisch ist das Baryumsalz. Giebt man zu der mässig concentrirten Lösung des Ammonium-salzes Chlor-baryum hinzu, so bleibt die Flüssigkeit klar. Kocht man aber jetzt, so scheidet sich das Baryumsalz in prachttvoll ausgebildeten, sechs-

seitigen, durchsichtigen Tafeln aus. Dieses Salz ist in kaltem sowohl wie in heissem Wasser schwer löslich.

Oxydirt man die Tetramethylen dicarbonsäure (1, 2) in alkalischer Lösung mit Permanganat, so entsteht Oxalsäure.

Anhydrid der Tetramethylen dicarbonsäure (1, 2).

Um den Beweis zu liefern, dass die Carboxylgruppen der Tetramethylen dicarbonsäure (1, 2) an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, wurde zunächst versucht, das Anhydrid dieser Säure darzustellen.

Erhitzt man die reine Säure in einem Reagenzglas auf 300°, so tritt eine regelmässige Wasserabspaltung ein, welche nach halbstündigem Erhitzen beendet ist.

Das bräunlich gefärbte Product, welches beim Erkalten vollständig erstarrt, wurde behufs Reinigung aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, welches in der Vorlage sofort krystallisirte. Zur Entfernung von Spuren von unveränderter Säure wurden die Krystalle mit kleinen Quantitäten von Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. So gereinigt schmolz dieses Anhydrid bei 76—78°.

Analyse:		
Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \backslash \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} / \end{array}$	Gefunden
C	57.14	57.23 pCt.
H	4.76	5.09 »

Das Tetramethylen dicarbonsäureanhydrid (1,2) ist schwer löslich in Aether und Benzol, leicht dagegen in Alkohol. Von Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam zersetzt, rascher aber beim Kochen.

Erhitzt man dieses Anhydrid mit Resorcin einige Zeit auf 250°, so erhält man eine röthlich gefärbte Schmelze, welche in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt die Fluoresceinreaction in prachtvollster Weise zeigt.

Die Tetramethylen dicarbonsäure und ihr Anhydrid sind deswegen von Interesse, weil sie diejenigen Derivate des Tetramethylens sind, welche der Phtalsäure und dem Phtalsäureanhydrid des Benzols entsprechen.