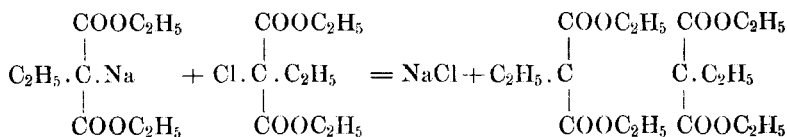


**383. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Acetylentetracarbonsäureesters.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich früher<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Jod auf Natriummalonsäureester keine Vereinigung der beiden organischen Reste zu Diäthylacetylentetracarbonsäureester zu erreichen war, sondern dass das Jod an die Stelle des Natriums trat, versuchte ich die folgendem Schema entsprechende Reaction auszuführen.



110 g Aethylmalonsäureester wurden in üblicher Weise mit einer 13.4 g Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung gemischt und dann mit 130 g Aethylchloromalonsäureester 40 Stunden gekocht. Die Reaction war auch dann noch schwach alkalisch. Bei der Isolirung der Ester ergaben sich, dass 69 g durch Verseifung in die wässrige Lösung übergegangen waren.

Die Destillation der gewaschenen Oele lieferte im Vacuum:

130 g Sdp. 120—125° bei 11.8—4 mm,  
37 g Sdp. 198—200° bei 11.8—4 mm.

Letztere Fraction stellte den erwarteten Ester dar, von dem mithin nur 17 pCt. der von der Theorie geforderten Menge entstanden waren, analog der früher<sup>2)</sup> mitgetheilten Synthese des analogen Dimethylesters.

Der Diäthylacetylentetracarbonsäureester stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel dar, von schwach esterartigem Geruch, welches an der Luft nur unter theilweiser Zersetzung siedet. Im Vacuum destillirt derselbe unzersetzt, was aus der Analyse hervorging:

0.1376 g gaben 0.1042 g Wasser und 0.2912 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>18</sub>	57.8	57.7 pCt.
H <sub>30</sub>	8.0	8.4 »
O <sub>8</sub>	34.2	

Das specifische Gewicht des Esters beträgt bei 19° C. 1.043 gegen Wasser von 15° C.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **239**, 119.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **234**, 72 ff.

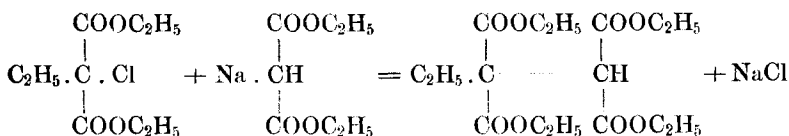
Die Verseifung des Esters mit wässriger Salzsäure ging sehr träge von Statten; 30 g waren nach achttägigem Kochen noch nicht vollständig verseift. Das geschiedene Oel, welches zwischen 286—290° destillirte, wurde sodann durch Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure und tropfenweisen Zusatz von Wasser verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen war, was bei 10 g schon nach 5 Minuten sich erreichen liess, wurde stark abgekühlt, worauf eine Abscheidung farbloser Krystalle eintrat. Diese Krystalle zeigten, ebenso wie jene aus der Salzsäureverseifung als schwer löslich erhaltenen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 188° C. und ergaben bei der Analyse Zahlen, welche den für die erwartete Diäthylbernsteinsäure geforderten sehr nahe kamen.

0.2005 g gaben 0.1421 g Wasser und 0.4017 g Kohlensäure.

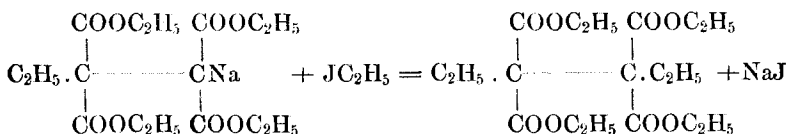
	Berechnet	Gefunden
C <sub>8</sub>	55.2	54.6 pCt.
H <sub>14</sub>	8.0	7.9 »
O <sub>4</sub>	36.8	— »

Ausser dieser Säure waren aber noch verschiedene Krystallisationen von niedrigerem Schmelzpunkt erhalten worden, deren Zerlegung in Antheile mit constantem Schmelzpunkt, wegen der relativ geringen Menge, nicht ausführbar erschien. Ich ging daher dazu über, mir auf einem anderen Weg den Ester darzustellen, indem ich hoffte, die Ausbeute zu verbessern durch Anstellung der in folgenden Gleichungen veranschaulichten Reactionen:

I.



II.



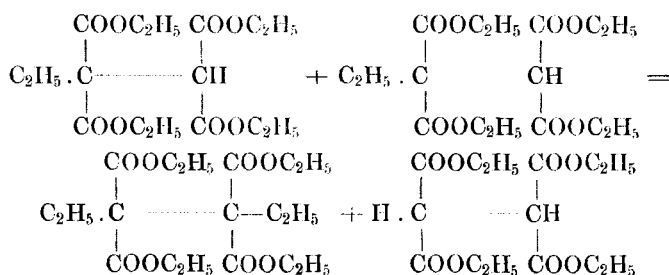
Ich hatte früher nachgewiesen, dass in der nach Gleichung I. erhältlichen Verbindung, welche ich damals<sup>1)</sup> aus Aethylnatriummalonsäureester und Chlormalonsäureester dargestellt hatte, das letzte Wasserstoffatom leicht durch Chlor ersetzt wird. Es interessirte mich nun zu erfahren, ob auch der Ersatz durch Natrium

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2785.

gelingt und sodann dafür Aethyl eingeführt werden könnte. Während die Bildung des Monoäthylacetylentetracarbonsäureesters nach der früher beschriebenen Methode leicht und glatt erfolgt, machte ich die Entdeckung, dass die in vorstehender Gleichung ausgedrückte Umsetzung sich nicht erreichen liess, als ich in üblicher Weise 7.5 g Natrium, 80 g Alkohol, 52.2 g Malonsäureester und 72.5 g Aethylchloromalonsäureester zur Einwirkung brachte. Nach 58 stündigem Kochen war die Reaction neutral geworden. Die Bestimmung des Chlors in der wässrigen Schicht ergab, dass 70 pCt. sich umgesetzt hatten. Die Destillation des getrockneten Oeles lieferte im Vacuum bei 17—3 mm:

- I. bis 128° 20 g;  
 II. bei 130—145° 4 g;  
 III. bei 150—170° 20 g;  
 IV. bei 200—215° 17 g;  
 V. bei 225—245° 10 g.

War es schon auffallend, dass hier relativ viele Zwischenfractionen erhalten wurden, so musste es noch mehr befremden, dass die Fraction V fast vollständig, die Fraction IV. etwa zur Hälfte in der Kälte zu reinem Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) erstarrte. Letzterer konnte aus den Ausgangsmaterialien nur entstehen, wenn eine Aethylgruppe ihren Platz gegen Wasserstoff vertauschte, dann aber musste als zweites Product nicht der erwartete Mono-, sondern der zuvor beschriebene Diäthylacetylentetracarbonsäureester entstanden sein:



Die gleichen Producte ergibt auch die andere Deutung des Vorganges, nach welcher in dem Moment, wo sich Chlor und Natrium vereinen, nicht die ungleichartigen Reste, sondern die gleichartigen miteinander in Reaction treten. Bei der Besprechung der merkwürdigen Umlagerungen der *s*-Diäthylbernsteinsäuren werden wir ähnlichen Verhältnissen begegnen.

Die Trennung des Acetylentetracarbonsäureesters von seinem gleichzeitig entstandenen Diäthylderivat gelang mir nicht vollständig, obwohl ersterer ausgezeichnet krystallisirt, letzteres dagegen auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibt. Die von den Krystallen ab-

gesogenen Oele werden wiederholt im Vacuum destillirt, die unter einem Druck von 40—50 mm zwischen 195—220° übergegangenen Antheile wieder ausfrieren gelassen, doch war es nicht möglich, den im Oel offenbar sehr reichlich löslichen Acetylenester vollständig zu entfernen.

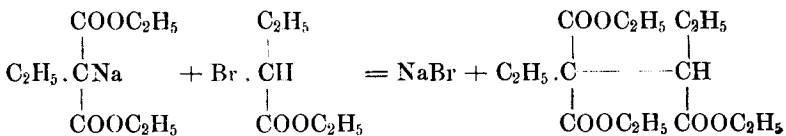
Die Analysen ergaben Zahlen, welche für ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester und Diäthylacetylentetracarbonsäureester stimmen:

1. 0.1330 g gaben 0.0938 g Wasser und 0.2698 g Kohlensäure.
2. 0.1459 g gaben 0.1056 g Wasser und 0.2966 g Kohlensäure.

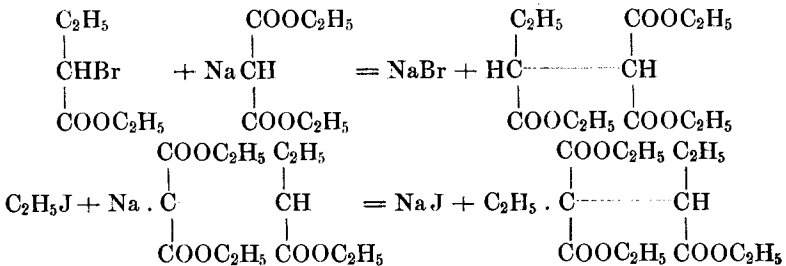
Berechnet		Gefunden			
C <sub>14</sub>	52.8	C <sub>18</sub>	57.8	55.3	55.4 pCt.
H <sub>22</sub>	6.9	H <sub>30</sub>	8.0	7.8	8.0 »
O <sub>8</sub>	40.3	O <sub>8</sub>	34.2	—	— »

Nach diesen eigenthümlichen Erfahrungen schien es zur Erzielung eines normalen Verlaufes angezeigt, einen andern Weg zur Gewinnung der zu verseifenden Ester einzuschlagen. Letzterer war nach den bei der Darstellung der Dimethylbernsteinsäure erzielten Resultaten zu erreichen mittelst der in folgenden Gleichungen ausgedrückten Reactionen:

I.



II.



Da nach Vorversuchen nicht eine, sondern mindestens zwei symmetrische Diäthylbernsteinsäuren zu erwarten waren, beabsichtigte ich die beiden Reactionen durchzuführen. Nachdem ich über das Ergebniss der Verseifung des nach den Gleichungen II. entstandenen Esters eine vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup> veröffentlicht hatte, erfuhr ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2988.

brieflich von meinem Collegen und früheren Studiengenossen Herrn Professor Dr. Hjelt in Helsingfors, dass er, wie aus seiner kurz darauf erfolgten vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> sich ergab, bereits mit Erfolg den in Gleichung I. ausgedrückten Process zur Synthese der Diäthylbernsteinsäuren eingeschlagen hatte. Wir vereinigten uns daher, unsere unabhängig von einander angestellten Versuche zu ergänzen und waren erfreut über die sich vollständig deckenden Einzelbeobachtungen, welche den in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Resultaten eine bestätigende Sicherheit ertheilen, welche bei einem derartigen, bis jetzt wenig studirten Gebiet ausserordentlich wünschenswerth erscheinen muss.

Riga,  $\frac{21. \text{ Mai}}{2. \text{ Juni}}$  1888.

### 384. C. A. Bischoff und Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. I.

[Aus den Laboratorien des baltischen Polytechnikums zu Riga und der Universität zu Helsingfors.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### I. Darstellung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters aus Aethylmalonsäureester (von Edv. Hjelt).

Durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, welcher nach der Methode von Zelinsky<sup>2)</sup> dargestellt worden war, auf Natriumäthylmalonsäureester wurde der Aethylbutenyltricarbonsäureester gewonnen. Derselbe destillirte der Hauptmenge nach zwischen 280—282° C. Zur Verseifung wurden jedoch die zwischen 275 und 285° übergegangenen Antheile benutzt. Erst nach langem Erwärmen konnte die vollständige Verseifung mittelst der dreifachen theoretisch berechneten Menge Kalihydrats in concentrirter wässriger Lösung, die mit wenig Alkohol versetzt war, erzielt werden. Die verseifte Masse gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether krystallinische Säuren ab, welche der Hauptmenge nach aus der erwarteten dreibasischen Aethylbutenyltricarbonsäure bestanden. Eine kleine Menge zweibasischer Säure war daneben entstanden. Dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3078.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2026.