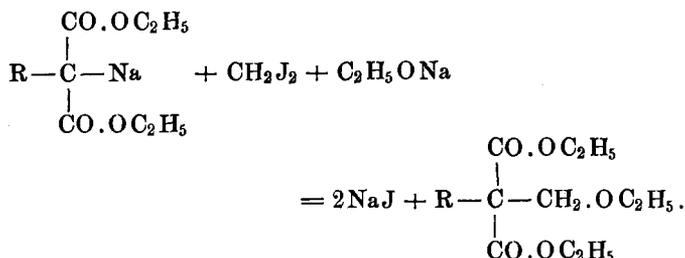


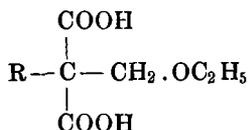
585. Nicolaus Zelinsky: Ueber Methylenmalonsäureäthyläther und sein bimeres Polymer.

(Eingegangen am 27. November.)

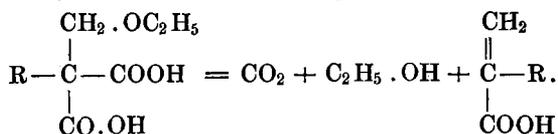
Vor einiger Zeit mit dem Aufsuchen einer neuen Darstellungsweise der α -substituirtten Acrylsäuren beschäftigt, untersuchte ich die Reaction des Methylenjodids auf die Natriumverbindungen der monosubstituirtten Malonsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat. Der dazu dienende Weg könnte wie folgt ausgedrückt werden:



Der so erhaltene Ester sollte beim Verseifen eine Säure:



geben, die beim Destilliren die Elemente der Kohlensäure und des Alkohols abgeben und sich in eine α -substituirtte Acrylsäure verwandeln dürfte, im Sinne der Gleichung:



Da der Malonsäureäthyläther viel leichter als sein Monosubstituent in reinem Zustande zu haben ist, untersuchte ich zunächst die Reaction von Methylenjodid auf Natriummalonsäureäthyläther in Anwesenheit des Natriumalkoholats. Was die Einwirkung von Methylenjodid auf Natriummalonsäureäthyläther betrifft, so finden wir in der Literatur folgende Angaben: Guthzeit und Dressel¹⁾ liessen auf 2 Moleküle Malonsäureester 1 Molekül Methylenjodid einwirken und erhielten dabei ausschliesslich Methylendimalonester, der sich bei Verseifung und weiterer Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in die Glutarsäure umwandelte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2334.

Die zweite Angabe rührt von Tanatar¹⁾ her, der, um eine mit der Malein- oder Fumarsäure isomere oder identische Säure zu erhalten, die sogenannte Dinatriumverbindung des Malonesters auf Methylenjodid reagiren liess, und dabei, nach Verseifung des Rohproductes durch Kali, eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ — die Paradipimalsäure — erhielt.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Methylenjodid bei Anwesenheit des Natriumalkoholats auf den Natriummalonsäureester hatte ich Gelegenheit, mich zu überzeugen, dass die Reaction nicht im Sinne des oben angeführten Schemas verläuft — es gelingt nicht, beide Atome Jod im Methylenjodid einerseits durch den Rest des Malonsäureesters, andererseits durch die Aethoxylgruppe zu ersetzen. Als Hauptproduct erhält man den noch unbekanntenen Methylenmalonsäureäthyläther in der Form seines bimeren Polymeres. Da Guthzeit, Dressel und Tanatar die Bildung und Polymerisirung des Methylenmalonsäureesters nicht erwähnen, möchte ich in dieser Mittheilung einige Eigenschaften und Reactionen des Methylenmalonsäureesters beschreiben, der wegen seiner Isomerie mit den Estern der Fumar- und Maleinsäure eine nicht uninteressante Substanz zu sein scheint.

Zunächst wurden 16 g Malonester, 26.8 g Methylenjodid und 4.6 g Natrium zusammengebracht und die Reaction auf folgende Weise ausgeführt: zu der alkoholischen Lösung des Natriums fügte ich den Malonsäureester zu, dann wurde zu der noch warmen Masse des Natriummalonsäureesters die ganze Quantität des Methylenjodids zugegeben, der zunächst in der Flüssigkeit untersinkt, sich dann aber beim Umschütteln rasch löst; dabei ist die Ausscheidung des Jodkaliums und eine ganz ansehnliche Erwärmung zu bemerken, so dass der Alkohol in's Sieden geräth.

Um die Einwirkung vollständig zu Ende zu bringen, wurde die Mischung noch etwa zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction neutral geworden war. Bei Zugabe von Wasser schied sich ein Oel ab, das durch Aether extrahirt wurde. Der Aether wurde dann abdestillirt und das ölarartige Product mit Wasserdampf destillirt, um nicht angegriffenes Methylenjodid und Malonsäureester zu entfernen. Das im Destillationsgefässe gebliebene Oel wurde durch Aether extrahirt, durch Chlorcalcium getrocknet und nach dem Entfernen des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt. Die Temperatur stieg rasch, und bei 120—130 mm Druck und einer Temperatur von 215 bis 225° ging ohne Zersetzung eine Substanz über, die nach kurzer Zeit noch in der Vorlage zu einer weissen, harten Masse erstarrte; das zweite Destillat (das kleinere) wurde bei demselben Drucke und bei 225—235° aufgefangen; es erstarrte auch sehr rasch zu einer

¹⁾ Berichte d. neuruss. Gesellsch. d. Naturforscher I, 13. Erste Lieferung.

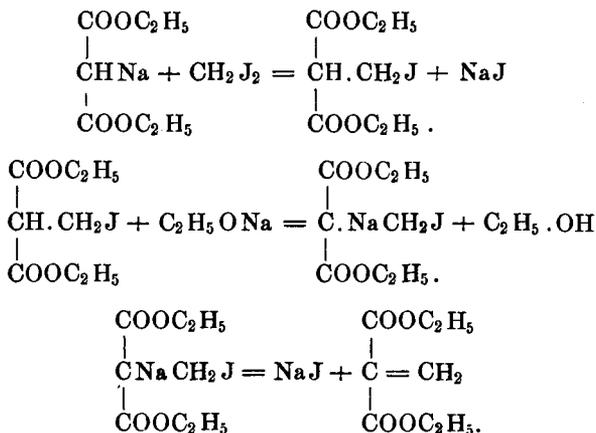
weissen, harten Masse, die ihrer Consistenz nach an Paraffin erinnerte; das dritte Destillat, das aller kleinste, wurde bei 235—260° aufgefangen und erstarrte nicht mehr.

Die paraffinartige Substanz ist in Wasser so gut wie ganz unlöslich, löst sich ziemlich schwer in Aether, Benzol und Alkohol; aus einer wässerig-alkoholischen heissen Lösung fällt sie beim Erkalten aus. Unter dem Mikroskop ist in der Substanz eine krystallinische Structur nicht zu bemerken, und sie sieht aus wie kleine Körnchen von Stärke. Diese Eigenschaften wiesen schon theilweise auf die polymere Natur der von mir erhaltenen Substanz hin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155—156° C. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume wurde die Substanz analysirt¹⁾.

- I. 0.1526 g Substanz gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrome 0.3118 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
 II. 0.1536 g Substanz gaben 0.3132 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₄
	I.	II.	
C	55.72	55.61	55.81 pCt.
H	7.24	7.16	6.98 »

Die Bildung des Methylenmalonsäureesters, CH₂:C(COOC₂H₅)₂ = C₈H₁₂O₄, bei Einwirkung von Methylenjodid auf den Natriummalonsäureester in Anwesenheit von Natriumalkoholat kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Um die Frage zu entscheiden, ob sich bei dieser Reaction nur Methylenmalonsäureäthyläther bildet, oder neben ihm noch andere Reactionsproducte auftreten, wurden unter den oben erwähnten Be-

¹⁾ Diese zwei Analysen wurden von Hrn. Krapiw in ausgeführt, dem ich hier meinen besten Dank sage.

dingungen noch 50 g Malonsäureester behandelt und dabei mehr als 30 g eines mit Wasserdämpfen nicht übergehenden, schweren, öltartigen Productes erhalten. Dieses Product wurde in völlig trockenem Zustande destillirt und gab bei 120—130 mm Druck folgende Theile: I. bis 215°, II. 215—235°, III. 235—280°. Das erste Destillat stellte zuerst eine leicht bewegliche, vollkommen klare Flüssigkeit vor, mit einem Geruche, der stark reizend auf das Auge wirkt und an die Allylverbindungen erinnert. Das Destillat erwärmt sich stark von selbst, so dass ein eingetauchtes Thermometer selbst längere Zeit nach der Auseinandernahme des Apparates noch 70° C. anzeigte. Diese zunächst leicht bewegliche Substanz fängt beim Rühren mit dem Thermometer an, sich rasch zu verdichten, wird zähe und erstarrt sehr schnell zu der oben erwähnten amorphen, paraffinartigen Substanz. Das zweite Destillat äusserte keine Selbstwärmung, blieb einige Zeit flüssig, wandelte sich aber den nächsten Tag auch in einen harten, amorphen Körper um, der sehr wenig von einem öligen Product enthielt; der letztere wird in seiner Hauptmasse im dritten Destillat erhalten, der keine Neigung zum Erstarren äusserte.

Auf solche Weise wurden aus 23 g des Substitutionsproductes 9 g des harten, amorphen Körpers von dem aus den ersten beiden Fractionen und 6.5 g öligen Productes aus der dritten Fraction erhalten. Das letztere Product wurde noch einmal in luftverdünnten Raume destillirt und bei 90—100 mm Druck in zwei Fractionen zerlegt. I. 280—290° (Hauptmasse bei 285°) und II. 290—300° (Hauptmasse bei 300°). Die erste Fraction war beweglicher und weniger dick als die zweite. Bis 280° ging sehr wenig Substanz über, von der ein Theil nach einiger Zeit zum bekannten amorphen Körper erstarrte. Was die Fractionen 280—290° und 290—300° betrifft, so blieben sie flüssig, sogar nach mehrmonatlichem Stehen über Schwefelsäure. Die Verbrennungen dieser Fractionen (in denen qualitative Proben keine Spuren von Jod zeigten) gaben folgende Resultate:

Analyse des Destillates 280—290°.

- I. 0.1845 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3806 g Kohlensäure und 0.1206 g Wasser.
 II. 0.1892 g Substanz gaben 0.390 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_3H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	56.26	56.21	55.81 pCt.
H	7.26	7.14	6.98 »

Analyse des Destillates 290—300°.

- III. 1744 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3597 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}O_4$
C	56.25	55.81 pC.
H	7.13	6.98 »

Man kann also aus diesen analytischen Ergebnissen leicht sehen, dass bei der uns interessirenden Reaction sich ausschliesslich das mit den Wasserdämpfen nicht übergehende ölige Product bildet von der Zusammensetzung des Methylenmalonsäureäthyläthers, den es bei der Destillation in einen harten amorphen und einen flüssigen Theil von derselben empirischen Zusammensetzung zu zerlegen gelingt. Um völlig zu beweisen, dass bei der oben erwähnten Reaction sich nur das Product von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$ bildet, kann die folgende Prüfung dienen: das Rohproduct, das mit den Wasserdämpfen nicht übergeht und etwas gelblich aussieht, wurde gut mit Wasser gewaschen, durch ein trockenes Filter filtrirt und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Um alle Spuren von Jod zu entfernen, wurde das Product in ein kleines Würtz'sches Kölbchen, mit einem Thermometer versehen, eingebracht und dazu eine kleine Quantität moleculares Silber zugegeben; beim Erwärmen und Umschütteln war die Substanz vollkommen klar geworden, fing an zu siedeln, und, als das Thermometer bis 150° (gewöhnlicher Druck) stieg, wurde mit dem Erwärmen aufgehört; es waren nur einige Tropfen einer sehr beweglichen und leicht flüchtigen Substanz mit dem charakteristischen bekannten Geruche übergegangen, die einige Minuten nachher in der Vorlage, wie auch im Kolbenhalse zu einem harten amorphen Körper erstarrte. Der untere Theil des Thermometers, der von den Dämpfen der Substanz umgeben war, war beim Erkalten auch von einer dicken Rinde des amorphen weissen Körpers bedeckt. Der Inhalt des Kölbchens, nur wenig gelblich, zeigte schon mehr keine Anwesenheit von Jod und wurde analysirt.

I. 0.1533 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3122 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

II. 0.1810 g Substanz gaben 0.3692 g Kohlensäure und 0.117 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	55.54	55.63	55.81 pCt.
H	7.30	7.18	6.98 »

Was den harten amorphen Körper betrifft, so schien die Annahme die natürlichste, er sei ein bimerer Methylenmalonsäureester. Gegen eine höhere Polymerisirung dieser Substanz sprach sein verhältnissmässig niedriger Schmelzpunkt ($155-156^\circ$), dazu auch die Löslichkeit in heissem Alkohol und in Benzol, endlich auch der Versuch einer Dampfdichtebestimmung im barometerleeren Raume nach Hofmann's Methode, wobei nach dem 3 stündigen Erhitzen bis 200° die ganze Substanz nicht verdampft werden konnte. Die Dampfdichte

wurde dabei gleich 7.59 gefunden, während die Theorie für $\text{CH}_2 = \text{C} = (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ $D = 5.96$ verlangt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei grösserem Volumen des barometerleeren Raumes und bei einer etwas höheren Temperatur die Substanz die normale Dampfdichte haben wird.

Destillirt man den harten amorphen Körper in reinem Zustande unter gewöhnlichem Drucke, so bemerkt man im Anfange des Erwärmens ein Auftreten von weissen schweren Dämpfen mit einem ätzenden Geruche, der Thränen hervorruft; diese Dämpfe verdichten sich wieder zu einer Flüssigkeit und erstarren. Es findet, wie es scheint, beim Erwärmen des amorphen Körpers im Anfange ein theilweiser Zerfall zum Monomeren statt; beim weiteren Erwärmen steigt rasch die Temperatur und bei $290 - 300^\circ$ destillirt ohne ansehnliche Zersetzung ein schweres öliges Product mit einem reizenden Allylgeruche (der amorphe Körper hat keinen Geruch). Unmittelbar nach dem Abdestilliren wurde dieses Product analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten.

0.1531 g Substanz gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.100 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$
C	55.93	55.81 pOt.
H	7.25	6.98 »

Nach dem Stehen über Schwefelsäure wandelte sich dieses Destillat nicht in eine harte Substanz um und behielt seinen scharfen Geruch. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Destillat bei längerem Aufbewahren sich wieder in das harte amorphe Product umgewandelt haben würde, es ging aber leider verloren.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes des festen amorphen Körpers, der bei $155 - 156^\circ$ C. schmilzt, nach Raoult's Methode zeigt, dass die Substanz in der That ein bimerer Methylenmalonester ist.

Gewicht der Essigsäure 16.959 g

» der Substanz 0.2082 »

Erniedrigung des Gefrierpunktes 0.14° C.

Procentgehalt der Substanz in 100 Th. Essigsäure . 1.228.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 342. Die Theorie für $[\text{CH}_2 = \text{C} = (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$ verlangt 344.

Ogleich es sich als möglich erweist, den Methylenmalonester in monomerem Zustande zu erhalten, gelingt es doch nicht auf eine erhebliche lange Zeit, wegen des ungewöhnlichen Strebens dieser Substanz zum Verdichten, wie es schon oben erwähnt ist.

Destillirt man das Product der Einwirkung von Methylenjodid auf den Natriummalonester, so gelingt es bei gewöhnlichem Drucke zwischen 120 und 210° eine ansehnliche Quantität eines leicht beweglichen vollkommen durchsichtigen Körpers von einem reizenden Geruche zu isoliren. Unter dem Wasser aufbewahrt, kann dieser Körper eine lange Zeit unpolymerisirt bleiben; solche Umstände, bei denen

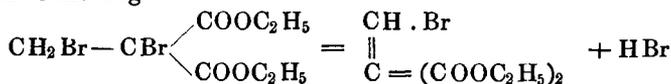
der Körper eine Zeit lang im trockenen Zustande monomer zu haben ist, gelang bis jetzt nicht aufzufinden.

Dass der Methylenmalonester vor seiner Umwandlung in den starren Zustand eine ungesättigte Verbindung ist, wird durch die Fähigkeit dieser Substanz bei erheblicher Wärmeentwicklung rasch Brom zu absorbiren bewiesen. Um das Bromadditionsproduct zu erhalten, wurde der folgende Versuch angestellt. Der unter gewöhnlichem Drucke zwischen 120—210° übergehende Theil wurde in eine mit kaltem Wasser gekühlte Vorlage aufgenommen, in den trockenes Brom eingebracht war (gewöhnliches trockenes Brom wurde einige Mal mit Schwefelsäure gewaschen und dann destillirt). Während der Bromabsorption färbte sich das Additionsproduct allmählich dunkelroth, und nachher entfärbte es sich vollständig. Nach Zugabe einiger Tropfen Brom wurde das Product über Kalk stehen gelassen. Das Bromadditionsproduct zeigte im luftverdünnten Raume destillirt den Siedepunkt 185 — 190° C. bei 75 — 85 mm Druck. Die Substanz destillirte aber unter geringer, vom Abspalten der Elemente von Bromwasserstoff begleiteter Zersetzung. Zwei Brombestimmungen gaben folgende Resultate:

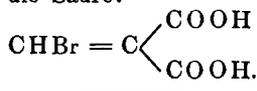
- I. 0.3186 g Substanz gaben nach Carius 0.3268 g AgBr = 0.1391 g Brom.
 II. 0.1664 g Substanz gaben nach Carius 0.1722 g AgBr = 0.07319 g Brom.

	Versuch		Theorie für C ₃ H ₁₂ Br ₂ O ₄
	I.	II.	
Br	43.67	43.99	48.19 pCt.

Die geringe Zersetzung der Substanz beim Destilliren bedingt offenbar den zu niedrigen Bromgehalt. Das Bromadditionsproduct ist etwas gelblich gefärbt und hat einen charakteristischen scharfen Geruch. Nach einiger Zeit schied dieses Product auf dem Boden der Vorlage Krystalle von einer Substanz aus, die bis jetzt noch nicht untersucht ist. Im Allgemeinen scheint auch das Bromadditionsproduct eine ganz interessante Verbindung zu sein, welche weitere Untersuchung verdient. Es ist ja a priori sehr wahrscheinlich, dass sich aus ihm die Elemente des Bromwasserstoffs leicht abspalten und eine ungesättigte Säure bilden lassen wird, die der Bromfumar- und Brommaleinsäure isomer wäre, entsprechend folgender Gleichung:



und aus dem Ester — die Säure:



Es ist schon oben angegeben, dass das Product der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriummalonsäureester in Anwesenheit des Natriumalkoholats durch die fractionirte Destillation in zwei Haupttheile zu zertheilen ist: in einen — der sehr schnell in ein festes amorphes Product sich umwandelt und — den anderen, der bei einer höheren Temperatur destillirt und flüssig bleibt. Vor allem war mir wichtig zu untersuchen, welche Säure beim Verseifen des festen Methylenmalonsäureesters erhalten sein würde. Die Verseifung lässt sich am besten in folgender Weise ausführen: in einem Silbertiegel wird eine starke wässrige Lösung von Aetzkali bereitet und darin unter Erwärmen kleine Mengen des festen Methylenmalonsäureesters eingebracht; die Verseifung verläuft sehr rasch. Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure wurde die Säure mit salpetersaurem Blei gefällt, das Bleisalz gut mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt, zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade bleibt eine concentrirte wässrige Lösung der Säure zurück.

Diese Lösung wurde mit reinem kohlen sauren Calcium behandelt, mit einer grossen Menge Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Erkalten abfiltrirt. Beim Eindunsten auf dem Wasserbade fängt das Calciumsalz an sich in einer unklaren krystallinischen Form auszuscheiden, beim Kochen wird ein reichlicher Niederschlag gefällt, der sich beim Erkalten wieder löst. Diese Eigenschaft des Calciumsalzes — sich aus der siedenden Lösung auszuscheiden — erinnert vollständig an die Eigenschaften des Calciumsalzes der Paradipimalsäure von Tanatar¹⁾.

Beim Kochen der wässrigen Lösung und raschem Filtriren wurde das Calciumsalz dargestellt, das nach dem Trocknen zwischen 120° und 125° bis zum constanten Gewichte, folgende Zahlen bei den Calciumbestimmungen gab:

I. 0.0858 g des Salzes gaben 0.0280 g Calciumoxyd.

II. 0.0932 g des Salzes gaben 0.0733 g Anhydrid.

III. 0.2479 g des Salzes, durch Fällung der wässrigen Lösung des Calciumsalzes mit Alkohol erhalten, mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure und dann im Luftbade bei 120—125° bis zu einem constantem Gewichte getrocknet, gaben beim Glühen 0.0799 g Calciumoxyd.

	Versuche			Theorie	
	I.	II.	III.	für $C_6H_8O_5Ca$	für $C_4H_4O_5Ca$
Ca	23.31	23.13	23.02	20.00	23.25 pCt.

Hätte sich also demgemäss beim Verseifen des Methylenmalonsäureesters die Paradipimalsäure gebildet, so wäre in ihrem Calcium-

¹⁾ loc. cit.

salze 20 pCt. Calcium enthalten, in der That ist aber durchschnittlich 23.15 pCt. Calcium gefunden. Leider konnte ich, wegen der kleinen Mengen der Substanz, das Calciumsalz nicht verbrennen und dadurch seine empirische Zusammensetzung beweisen.

Da die Acrylsäure beim Erwärmen mit Aetznatronlösung leicht die Elemente des Wassers addirt (Erlenmeyer), so konnte man, wie es mir scheint, zu allererst denken, dass auch beim Verseifen des Methylenmalonsäureesters mit Aetzkali sich zunächst die Methylenmalonsäure bildet, die sich dann unter Wasseraddition in die Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ — die Hydromethylenmalonsäure —, deren Calciumsalz 23.25 pCt. Calcium enthält, verwandelt.

Die wässrige Lösung der Säure wandelt sich nach dem Stehen über Schwefelsäure in eine dicke gummöse Masse um, die sich leicht in Wasser und ziemlich schwer in Aether löst. Nach mehrwöchentlichem Stehen im luftleeren Raume über Schwefelsäure ist es gelungen, diese Säure zum Theil in krystallinischer Form zu erhalten. Ob diese Säure in der That die Hydromethylenmalonsäure, oder vielleicht eine neue mit der Fumar- und Maleinsäure isomere Säure ist, wird die weitere Untersuchung zeigen, die ich zunächst unternehme neben der Untersuchung der Verseifungsproducte des Destillats, das bei höherer Temperatur aufgefangen wird und die Eigenschaft zu erstarren nicht besitzt¹⁾.

Odessa, im November 1889.

Organische Abtheilung des chem. Laborat. der Universität.

¹⁾ In den Berichten für 1886 ist in der Abhandlung von Perkin (jr.) über das Condensationsproduct des Malonesters mit Methylenoxyd angegeben, dass er neben Methylendimalonester kleine Mengen eines öligen Products isolirt hatte, das bei 208—212° siedet und eine dem Methylenmalonester naheliegende Zusammensetzung ist; über die Eigenschaften dieser Substanz macht er keine Angaben.
