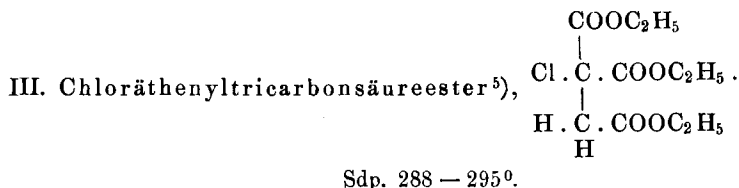
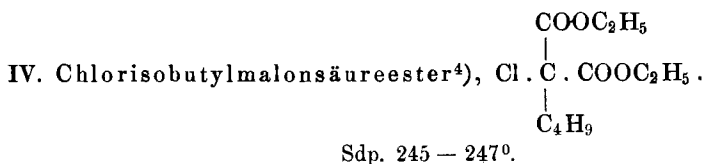
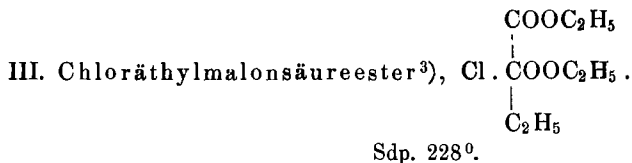
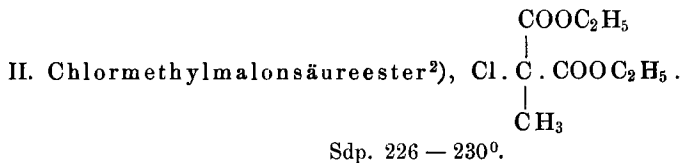
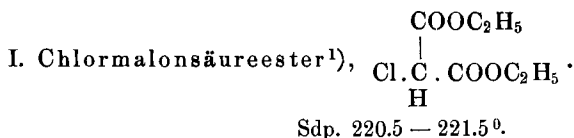


**302. C. A. Bischoff: Synthese der Citracon- und Mesacon-
säure aus Propenyltricarbonsäureester.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 21. Juni.)

Durch Einleiten von Chlor in die auf 70—100° erwärmten Ester wurden bis jetzt folgende chloresubstituirte Derivate des Malonsäureesters erhalten:



Zersetzt sich bei öfterem Destilliren in Monochlorbernsteinsäureester.

¹⁾ M. Conrad und C. A. Bischoff, *Ann. Chem. Pharm.* **209**, 220.

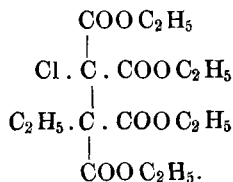
²⁾ C. A. Bischoff und K. Rach, *Ann. Chem. Pharm.* **234**, 72.

³⁾ M. Guthzeit, *ibid.* **209**, 232.

⁴⁾ M. Guthzeit, *ibid.* **209**, 237.

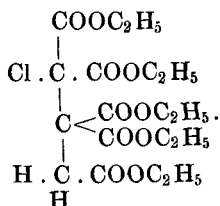
⁵⁾ C. A. Bischoff, *ibid.* **214**, 45.

IV. Chloräthylacetylentetracarbonsäureester¹⁾,



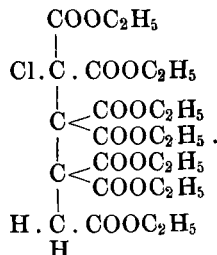
Zersetzt sich beim Destillieren.

V. Chlorpropenylpentacarbonsäureester²⁾,



Zersetzt sich beim Destillieren.

VI. Chlorbutenylheptacarbonsäureester³⁾,

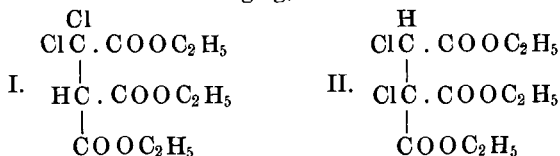


Zersetzt sich beim Destillieren.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass in analoger Weise reagieren:

- die alkylsubstituirten Malonsäureester,
- die alkylsubstituirten Acetylentetracarbonsäureester und
- die hochbasischen Ester.

Eine Ausnahme machte der Acetylentetracarbonsäureester selbst, welcher erst bei 200° vollständig chlorirt wurde, dabei aber in einen dreibasischen Ester überging, welchem ich damals die Formel I



zuerkannte, weil aus seinen Verseifungsproducten die nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse aus einem nach der Formel II zu-

¹⁾ C. A. Bischoff und K. Rach, diese Berichte XVII, 2786.

²⁾ C. A. Bischoff und A. Emmert, diese Berichte XXI, 2115.

³⁾ ibid. 2116.

sammengesetzten Ester zu erwartende Weinsäure nicht erhalten werden konnte. Da wir jetzt wissen, dass wahrscheinlich Traubensäure aus II entstehen muss, so will ich diese Arbeit demnächst wieder aufnehmen.

Ferner habe ich früher mitgeteilt, dass der Propenyltricarbonsäureester bei analoger Behandlung wie die übrigen Ester kein Chlor aufnehme. Meine damalige Angabe muss ich nunmehr, wo mir die Chlorirung des Esters doch geglückt ist, durch Mittheilung des That-sachenmaterials begründen, zumal das letztere von Bedeutung ist für später zu ziehende Schlüsse über den Einfluss der Alkylgruppen auf den Eintritt von Halogenen.

Ich muss hier noch hervorheben, dass nach meinen Publicationen¹⁾ die Alkyl- und Acidoxylsubstituirten Malonsäureester als Natriumsalze gegen Jod ganz anders reagiren als der Malonsäureester und der Aethenyltricarbonsäureester. Wie die Substitutionsproducte des letzteren reagiren, soll später²⁾ angegeben werden. Die zweitgenannten Ester geben ihr Natrium als Jodnatrium ab und zwei Reste vereinigen sich mit einander, die zuerst genannten Gruppen dagegen tauschen Halogen für Natrium ein.

Einwirkung von Chlor auf Propenyltricarbonsäureester.

Der im Vacuum zwischen 178^o und 180^o aufgefangene Propenyltricarbonsäureester wurde im Wasserbade erwärmt und ein Strom von Chlorgas hindurchgeleitet. Nach einiger Zeit begann Chlorwasserstoff zu entweichen. Kohlensäure wurde nicht abgespalten. Es wurde nun mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis dasselbe nicht mehr entfärbt wurde. 25 g Ester hatten nach dem Verjagen des Chlors und Chlorwasserstoffs 1.6 g an Gewicht zugenommen. Bei normalem Verlauf hätte die Zunahme 3.3 g betragen müssen. 10 g des rohen Esters wurden mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure und dem doppelten Volum Wasser durch anhaltendes Kochen am Rückflusskühler verseift. Nach dem Verdampfen der Säure hinterblieb ein Oel, welches in der Kälte erstarrte, in Wasser und Aether leicht löslich war und aus ersterem in vierseitigen rechtwinkligen und rautenförmigen Blättchen krystallisirte, welche zwischen 72 und 82^o schmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Aether wurden 5 g einer farblosen krystallinischen Säure vom Schmelzpunkt 92—94^o erhalten. Im Verbrennungsrohr destillirte dieselbe ohne Zersetzung als farbloses Oel und gab 41.8 pCt. Kohlensäure und 5.5 pCt. Wasserstoff. Die erwartete Brenzeitronen-

¹⁾ C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, Ann. Chem. Pharm. 239, 110.

²⁾ Ich habe zunächst den Propenyltricarbonsäureester untersucht und dabei wieder den Eintritt von Jod, aber auch die Bildung hochsiedender Ester beobachtet.

säure (Citracon- oder Mesaconsäure) verlangte 46.2 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff. Da ich vermuthete, dass noch Propenyltricarbonsäure beigemengt war, führte ich die Säure in das Baryumsalz über, verdampfte das Filtrat vom überschüssigen Baryumcarbonat, zersetzte den Verdampfungsrückstand, welcher in Alkohol unlöslich war, mit Schwefelsäure und reinigte die Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser und Aether. Sie schmolz schliesslich bei 111—112° und war Brenzweinsäure.

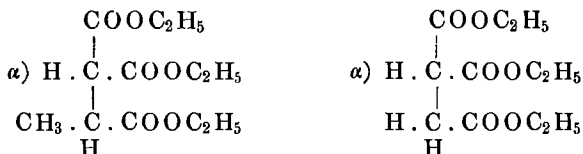
	Ber. für C ₅ H ₈ O ₄	Gefunden
C	45.5	45.4 pCt.
H	6.2	6.1 »

Danach konnte der Ester unmöglich das Monochlorsubstitutionsproduct sein. Die Analyse bestätigte dies. Der bei 100° getrocknete Ester enthielt ca. 3 pCt. Chlor, während die Theorie 12.1 pCt. verlangt hätte. Nun wurde der Ester, 15 g, im Vacuum destillirt:

40 mm; I. 178—180°; II. 180—182°; III. 182—185°: 5 g.

Die Chlorbestimmungen ergaben in I.: 5.4 pCt.; II. 2.4 pCt.; III. 0.7 pCt. Chlor.

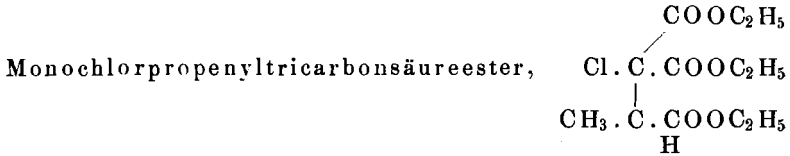
Aus diesen Resultaten zog ich den gewiss berechtigten Schluss, dass der Propenyltricarbonsäureester nicht analog den oben beschriebenen übrigen substituirten Malonsäuren Chlor aufzunehmen im Stande sei. Sucht man nach einem Grund für den Unterschied gegenüber dem Aethenyltricarbonsäureester



so fällt der Einfluss der Methylgruppe auf. Bei der entsprechenden Aethylverbindung lagen die Verhältnisse ganz ebenso. Warum schützt nun die Alkylgruppe den α -Wasserstoff vor dem Ersatz durch Chlor. Beim Acetylentetracarbonsäureester erleichtert gerade die Einführung von Aethyl die Chlorirung. Aus den Affinitätsverhältnissen allein waren diese Erscheinungen nicht zu erklären. Als ich mit meinem verehrten Collegen, dem Professor für technische Mechanik an unserer Hochschule, Hr. M. Grübler meine dynamischen Vorstellungen besprach, machte er mich darauf aufmerksam, ob diese Fälle nicht auf eine Analogie mit dem methyilirten Benzol zurückzuführen seien. Bei der Chlorirung des Toluols in der Hitze schützen bekanntlich die Methylwasserstoffe die Kernwasserstoffe vor der Substitution. Man kann annehmen, dass in der Hitze die Wasserstoffatome der Seitenkette in so weit ausgedehnten Bahnen schwingen, dass dieselben das Eindringen der Chlormolekel in die Anziehungs-

sphäre der Kernwasserstoffe verhindern. Konnte nun hier in der Fettreihe nicht der umgekehrte Fall vorliegen und durch Wärmestöße die Methylgruppe in Schwingungsbahnen gedrängt werden, welche nunmehr eine Annäherung des Chlors an den α -Wasserstoff und damit dessen Ersatz ermöglichen? Das Experiment hat diese Frage bejaht.

Durch 50 g Propenyltricarbonsäureester, Siedepunkt $275-280^{\circ}$, wurde Chlorgas geleitet und langsam erwärmt. Bei 100° trat keine Entfärbung ein, dagegen plötzlich bei 130° , wobei unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung die Temperatur freiwillig auf 145° stieg. Nach einiger Zeit trat indess die grüne Farbe des Chlors wieder auf, so dass zur vollständigen Umsetzung auf 200° erhitzt werden musste. Der Process wurde 3 Stunden lang fortgesetzt und sodann der Ester destillirt. Da bei der Destillation Zersetzung eintrat, so wurden die bis 280° übergegangenen Antheile von den zwischen 280 und 288° aufgefangenen getrennt verseift, ergaben aber dieselben Producte. Der



siedet unter Zersetzung zwischen 287 und 288° bei 770 mm und stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel von stechendem Geruch dar, welches unter Wasser untersinkt. Die Analyse ergab:

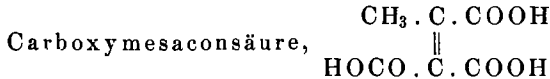
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}_6$		Gefunden
C	48.8	48.3 pCt.
H	6.4	6.3 »

Die Verseifung des Esters wurde durch Salzsäure bewerkstelligt. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich Krystalle ab, welche einen Schmelzpunkt in ziemlich weit auseinander liegenden Grenzen hatten. Die abgepressten Krystalle wurden nun mit kleinen Mengen Benzol wiederholt ausgekocht und die einzelnen Auskochungen getrennt verdunstet. Die ersten Ausscheidungen bestanden aus reiner Mesaconsäure (Schmelzpunkt 202°), welche aus Aether in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirte. Die wässrige Lösung dieser Säure wurde von überschüssiger kalter Eisenchloridlösung nicht verändert, in der Hitze aber entstand ein gelatinöser braungelber Niederschlag, der sich in der Kälte nicht mehr löste; genau so verhielt sich eine von Kahlbaum bezogene Mesaconsäure ¹⁾.

Die weiteren Benzolmutterlaugen gaben krystallinische Antheile, welche den Schmelzpunkt 161° und die Eisenchloridreaction der Itaconsäure zu zeigen schienen. Da aber die Säure wenige Grade ober-

¹⁾ Vergl. hierzu Aarland, Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 264.

halb ihres Schmelzpunktes Gas abgab, was bei der Itaconsäure, die ich damit verglich, nicht der Fall war, so suchte ich dieselbe durch weiteres Umkrystallisiren zu reinigen und konnte so den Schmelzpunkt auf 168° erhöhen. Bei 172° trat Gasentwicklung (Kohlensäure) auf. Nach der Beendigung derselben (200°) erstarrte die Masse sehr rasch und zeigte nun nach dem Umkrystallisiren Schmelzpunkte, welche dem der Mesaconsäure sehr nahe kamen. Hieraus, so wie aus dem Analysenresultat muss geschlossen werden, dass hier die



vorlag.

	Ber. für C ₆ H ₆ O ₃	Gefunden
C	41.4	41.4 pCt.
H	3.4	4.5 »

Warum der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden wurde, konnte ich leider der geringen Menge wegen, in welcher diese Substanz entstand, nicht aufklären.

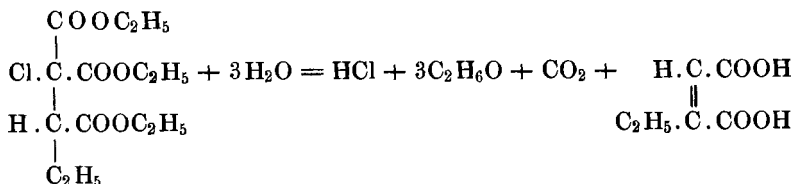
Die allerletzten Benzolmutterlaugen gaben Antheile, welche unterhalb 140° sich schon verflüssigten. Ihre Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering.

Die beim Auskochen mit Benzol zurückgebliebenen Krystalle der rohen Säure wurden mit Chloroform ausgekocht und darauf aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Hierbei schied sich wieder Mesaconsäure vom Schmelzpunkt 202° aus, welche nach dem Waschen mit Benzol getrocknet und analysirt wurde.

	Ber. für C ₅ H ₆ O ₄	Gefunden
C	46.2	46.0 pCt.
H	4.6	4.6 »

Das wässrig salzsaure Filtrat des zuerst ausgeschiedenen rohen Verseifungsproductes wurde weiter verdampft und hinterliess eine klebrige hygroskopische Masse, der, wie oben angegeben, durch Auskochen mit Benzol und Chloroform nur geringe Mengen Mesaconsäure und Carboxymesaconsäure entzogen werden konnten. Der Rückstand wurde aus einer Mischung von Chloroform und Aether umkrystallisirt und lieferte Krystalle, welche zwischen 80 und 100° schmolzen. Mit Eisenchlorid gaben diese Antheile die Reaction auf Citraconsäure und Mesaconsäure. Eine Trennung der beiden mit Hülfe der Eisensalze ist mir nicht geglückt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser konnte ich schliesslich Antheile erhalten, welche zwischen 80 und 95° schmolzen und hauptsächlich aus Citraconsäure, Schmelzpunkt 80° bestehen dürften.

In analoger Weise nahm ich die Chlorirung des Butenyltricarbonsäureesters vor. Durch geeignete Verseifung musste aus diesem



die noch unbekannte Aethylmaleinsäure entstehen, welche mit der Pyrocinchonsäure isomer ist und von welcher es interessant war, zu erfahren, ob sie wie die letztere nur als Anhydrid existiren würde. Die Chlorirung des Esters lieferte aus 38 g rohen Chloresters 28 g zwischen 288 und 296° übergehende Antheile; auch hier trat Zersetzung ein. Der Siedepunkt des

Chlorbutenyltricarbonsäureesters

lag bei 292°. Derselbe stellt ein stechend riechendes, schwach gelbes Oel dar, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

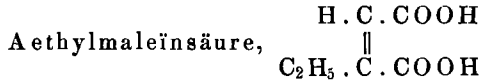
Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClO}_6$		Gefunden
C	50.6	51.3 pCt.
H	6.8	7.0 »

Die Verseifung erfolgte mit Salzsäure. Nach der Beendigung derselben wurde die Masse direct destillirt, um die vermuthlich entstandene Aethylfumarsäure in die maleinoide Form überzuführen. Dabei ging bei 229° (Barom. = 765 mm) ein schwach gefärbtes Oel über, welches sich als das gesuchte Anhydrid erwies. In kaltem Wasser war dasselbe nicht löslich, in concentrirter Kalilauge löste es sich unter starker Erwärmung. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser von geringen Mengen Zersetzungsproducte abfiltrirt, das Filtrat eingengt und mit Salzsäure angesäuert: dabei schied sich kein Anhydrid aus.

Durch Extraction mit Aether wurde die Säure vom Chlorkalium getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht zu constantem Gewicht zu bringen war. Die Säure scheint danach schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig zu sein. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und gab bei der Analyse Zahlen, welche zwar den Wasserstoffgehalt gegenüber der Formel zu hoch erscheinen lassen, aber immerhin beweisen, dass kein Anhydrid vorliegt:

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ (Anhydrid)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (Säure)		
C	57.1	50.2	50.3 pCt.
H	4.8	5.6	6.5 6.7 »

Beim längeren Verweilen im Exsiccator beginnt diese



zu krystallisiren. Die Krystalle, welche vorläufig ihrer geringen Menge wegen noch nicht weiter gereinigt werden konnten, bestehen aus sternförmig gruppirten Prismen und schmelzen zwischen 90 und 92° C. Gegen Eisenchlorid verhält sich die wässrige Lösung der Säure wie Aethylbernsteinsäure: in der Kälte tritt keine Veränderung ein, in der Hitze scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der beim Erkalten nicht mehr gelöst wird. Möglicherweise ist der Säure noch etwas Aethylbernsteinsäure (von nicht vollständig chlorirtem Ester herrührend) beigemischt, was Versuche mit grösseren Mengen zeigen müssen. Daraus würde sich auch der zu hohe Wasserstoffgehalt erklären.

Meinen Assistenten Ch. Trapesonzjanz und G. Ludwig möchte ich auch an dieser Stelle für ihre werthvolle Hülfe meinen besten Dank sagen.

303. C. A. Bischoff und A. Tigerstedt:

Ueber die Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Propyl- und Isopropylmalonsäureester.

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

I. 76 g Propylmalonsäureester (Sdp. 218—227°) wurden zu einer heissen Lösung von 8.6 g Natrium in 100 ccm Alkohol gebracht und dazu in der Hitze 74 g α -Bromisobuttersäureester gegeben. Nach zweistündigem Kochen reagirte die Masse neutral. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 90 g. Nach dreimaliger Rectification gingen bei 784 mm (Zincke'sches Thermometer ganz in Dampf) folgende Antheile über:

200°: 13.0 g	296—298°: 3.3 g	
200—220°: 6.5 »	298—300°: 2.5 »	
220—240°: 6.0 »	300—301°: 3.7 »	
240—260°: 4.5 »	301—303°: 3.2 »	47.1 g
260—280°: 3.0 »	303—304°: 3.0 »	27.5 »
280—285°: 3.2 »	304—306°: 4.0 »	74.6 »
285—290°: 3.6 »	306—308°: 2.8 »	15.4 »
290—293°: 3.4 »	308—310°: 1.5 »	90.0 g
293—296°: 2.9 »	310—315°: 1.7 »	Verlust durch Gasentwicklung und Rückstand
<u>47.1 g</u>	315—325°: 1.9 »	
	<u>27.5 g</u>	