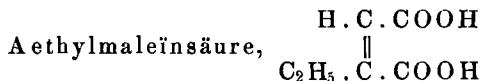


Beim längeren Verweilen im Exsiccator beginnt diese



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>	

Der Siedepunkt lag bei 300—301°. Der Ester stellte ein schwach gelb gefärbtes Oel dar.

	Ber. für C ₁₆ H ₂₈ O ₆	Gefunden
C	60.8	60.6 pCt.
H	8.9	8.7 »

Eine Wiederholung der Reaction mit 9.3 g Natrium ergab ein ähnliches Resultat:

200—270°: 24 g	285—295°: 28.0 g
270—285°: 11 »	295—305°: 33.5 »

Es sind danach die Ausbeuten in Procenten der Theorie an Ester, der zur Verseifung genügend rein war:

I. 293—306°: 17 pCt.
II. 295—305°: 26 »

II. 27.4 g Isobutenyltricarbonsäureester wurden zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in Alkohol gebracht; nachdem der Alkohol fast vollständig abdestillirt war, sodann mit 100 ccm Benzol versetzt und darauf 18 g Propyljodid zugegeben. Da nach 6stündigem Erhitzen die Reaction noch alkalisch war, wurde durch Titration ermittelt, dass 0.294 g Natrium noch nicht neutralisirt waren. Die Rectification des Esters ergab:

—150°: 20.5 g	260—270°: 6.4 g	über 290°: 2 g
150—250°: 3.6 »	270—280°: 8.0 »	
250—260°: 1.9 »	280—290°: 2.6 »	

Es war danach der nach I. erhaltene Ester überhaupt nicht in nennenswerther Menge entstanden. Da die Hauptmenge als Isobutenyltricarbonsäureester zurückerhalten wurde, gleichwohl aber Jodnatrium in beträchtlicher Menge entstanden war, so glaubten wir bei der Wiederholung des Versuches darauf Rücksicht nehmen zu müssen, ob das Propyljodid in Propylen übergehe. Der Rückflusskühler wurde daher mit einer Waschflasche versehen und daran ein mit Brom gefüllter Kugelapparat geschlossen. Ein Theil des Broms wurde entfärbt, dabei trat in geringen Mengen Bromwasserstoff auf. Bei der Zersetzung des Broms mit kaltem Alkali schied sich eine sehr kleine Quantität eines schweren farblosen Oeles ab, welche zur Analyse nicht ausreichte. Die Untersuchung des Brechungscoefficienten im Abbé'schen Refractometer ergab bei 19°:

	n = 1.5634	z = 32.5
Propylenbromid » » » :	n = 1.5182	z = 34.8
Brombenzol » » » :	n = 1.5578	z = 32.3

Vergleicht man die Werthe für n und z, so ergibt sich daraus, dass das Oel Brombenzol war, welches von nicht genügend condensirtem Benzol herrührte; Propylen war also nicht gebildet worden.

III. 114 g Isopropylmalonsäureester (Sdp. 210—220°) wurden mit 12.5 g Natrium (in 130 ccm Alkohol gelöst) und 110 g

α -Bromisobuttersäureester in Reaction gebracht. Die Temperatur steigerte sich, als heiss zusammengelassen war, freiwillig bis zum Sieden des Alkohols, und nach kurzer Zeit war die Reaction von selbst neutral geworden:

Nach dreimaliger Rectification aus dem Luftbad (782 mm, Zinckesches Thermometer ganz in Dampf) ergab sich folgende Ausbeute:

—140°: 5.4 g	200—205°: 2.7 g	280—290°: 1.7 g
140—150°: 2.2 »	205—210°: 2.0 »	290—295°: 0.7 »
150—160°: 4.2 »	210—215°: 1.5 »	295—300°: 1.5 »
160—165°: 3.0 »	215—220°: 9.2 »	300—305°: 1.4 »
165—170°: 3.5 »	220—225°: 15.7 »	305—310°: 0.8 »
170—175°: 3.6 »	225—230°: 5.9 »	310—315°: 1.1 »
175—180°: 3.9 »	230—235°: 4.1 »	315—320°: 1.0 »
180—185°: 3.4 »	235—240°: 3.2 »	320—325°: 1.8 »
185—190°: 4.0 »	240—250°: 1.4 »	325—330°: 0.6 »
190—195°: 4.5 »	250—260°: 1.0 »	330—335°: 1.0 »
195—200°: 5.0 »	260—270°: 2.1 »	335—340°: 1.0 »
	270—280°: 1.6 »	340—345°: 1.0 »
		über 345°: 1.2 »

IV. 17 g Isopropylmalonsäureester in 60 ccm Aether gelöst, mit 1.8 g Natriumdraht umgesetzt, dann mit 16.3 g Bromisobuttersäureester vier Tage gekocht, reagirte nicht neutral. Die Titration ergab fast die Hälfte des Natriums als nicht neutralisirt. Die Rectification lieferte:

—200°: 15.0 g	220—230°: 2.0 g
200—210°: 2.5 »	230—240°: 1.3 »
210—220°: 2.0 »	240—275°: 3.0 »

Höher siedende Antheile waren überhaupt nicht entstanden.

Aus den sub III und IV gegebenen Zahlen geht hervor, dass die Reaction zwischen Isopropylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester nicht zu dem erwarteten dreibasischen Ester führt, sondern dass ein complicirtes Gemenge niedriger und theilweise sehr hochsiedender Oele entsteht.

V. 2.3 g Natrium wurden in 25 ccm Alkohol gelöst, der Alkohol fast ganz abdestillirt und darauf in der Hitze 20.2 g Isopropylmalonsäureester und 19.5 g Bromisobuttersäureester zugegeben. Es trat freiwilliges Sieden ein, und nach dreistündigem Kochen war die Reaction sehr schwach alkalisch. Die Rectification lieferte:

—100°: 1.0 g
100—200°: 6.5 »
200—220°: 8.5 »
220—240°: 2.0 »
240—310°: 3.5 »

Also auch hier kann von einer Darstellung des gewünschten Esters nicht gesprochen werden.

Verseifung.

Die Verseifung des sogenannten Propylisobutenyltricarbonsäureesters (nach I dargestellt) mit alkoholischem Kali lieferte in reichlicher Ausbeute eine in farblosen Warzen krystallisirende dreibasische Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Aether, worin sie leicht löslich ist, unter Kohlensäureentwicklung bei 167—168° schmolz.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gefunden	
C	51.7	51.5	52.0 pCt.
H	6.9	6.9	7.2 »

Als diese Säure längere Zeit auf ihren Zersetzungspunkt erhitzt wurde, entstand eine Substanz, welche aus heissem Wasser, später aus Aether umkrystallisirt, den unscharfen Schmelzpunkt 76—80° zeigte und bei der Analyse Zahlen gab, welche auf die erwartete zweibasische Säure stimmten.

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden
C	57.4	57.1 pCt.
H	8.5	8.3 »

Da nach dem Schmelzpunkt ein Gemisch von zwei Isomeren vorzuliegen schien, die Trennung aber sehr schwierig war, so wurde der bereits öfter beschriebene Weg eingeschlagen, die beiden Säuren rein zu isoliren, welcher auch zu dem gewünschten Ziele führte:

4g der Tricarbonsäure wurden einen Tag auf 270° (Barom. 770 mm) erhitzt, das zurückgebliebene ölige Anhydrid destillirt und die zwischen 280—295° und 295—300° übergegangenen Antheile durch andauerndes Kochen mit Wasser in die Säure zurückverwandelt. Letztere wurde in Form farbloser, undeutlicher, federnartig angeordneter Nadeln erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zwischen 44—52° schmolzen (Analyse II). Eine mit dieser Säure offenbar identische wurde aus dem ursprünglichen Gemisch durch fractionirte Krystallisation aus Ligroïn gewonnen (Schmp. 51—53°, Analyse I).

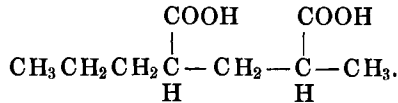
	Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	57.4	57.0	57.4 pCt.
H	8.5	8.4	8.5 »

Zur Erlangung der erwarteten höher schmelzenden Säure wurde die Tricarbonsäure zunächst so lange, als noch Kohlensäure abgespalten wurde, mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Nach dem Verjagen der Salzsäure wurde ein Gemisch vom Schmelzpunkt 66—75° erhalten, dessen Zerlegung durch fractionirte Krystallisation ungläubliche Schwierigkeiten bot. Es wurde daher dieses Gemisch zur Herbeiführung einer Umlagerung mit Salzsäure im Rohr auf 270° erhitzt und sodann aus der Masse durch wiederholtes Umkrystallisiren aus

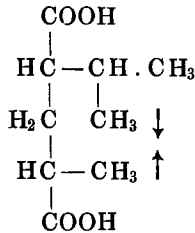
Ligroïn eine in schneeweissen, undeutlich ausgebildeten Aggregaten krystallisierende Säure vom Schmelzpunkt 101—102° erhalten. Dieselbe Säure wurde auch bei der Zerlegung des ursprünglichen Gemisches mit Ligroïn erhalten. Ihre Analyse ergab:

	Ber. für C ₉ H ₁₆ O ₄	Gefunden
C	57.4	57.3 pCt.
H	8.5	8.3 »

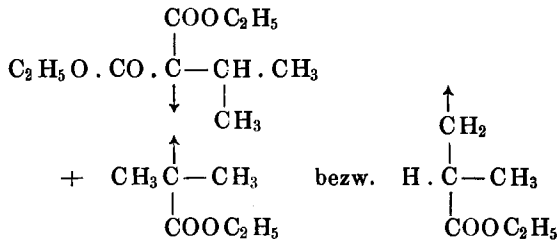
Aus der eben beschriebenen Reaction geht hervor, dass die Säuren ineinander übergeführt werden können. Sie sind daher als geometrisch isomer zu betrachten; in ihren Eigenschaften gleichen sie den früher unter dem Namen Aethyldimethylbernsteinsäuren beschriebenen niedrigen Homologen. Nach den Ausführungen, welche die in diesem Hefte enthaltene Abhandlung über das Leitungsvermögen der Bernsteinsäure und Glutarsäure bringt, müssen wir sie vorläufig als symmetrische Propylmethylglutarsäuren bezeichnen



Dass wir auf dem analogen Wege nicht zur Isopropylmethylglutarsäure



gelangen konnten, zeigt wieder in evidentere Weise den dynamischen Einfluss der beiden Methylgruppen im Sinne der Pfeile, welcher die zur Bildung von Bernsteinsäuren und hier also auch von Glutarsäuren nothwendige Verkettung der Reste der Ausgangsmaterialien:



nicht gestattet.