

455. S. Ruhemann: Ueber gebromte Alkylmalonsäureester und deren Einwirkung auf Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 14. August.)

In der Absicht, aus der Malonsäure und ihren Homologen Ester tetracarboxylierter Säuren darzustellen und ihr Verhalten gegen Ammoniak zu studiren¹⁾, habe ich die gebromten Malonsäureester der Einwirkung von Natriummalonsäureester preisgegeben und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche einiges Interesse beanspruchen dürfen.

Die Darstellung der gebromten Säureester aus den Estern der Homologen der Malonsäure gelingt leicht, wie die des Monobrommalonsäureesters (cf. Knoevenagel, diese Berichte 21, 1356), wenn man ein Mol. des betreffenden Esters allmählich mit einem Molekül Brom versetzt und die Reaction durch gelindes Erwärmen einleitet. Die Einwirkung des Halogens tritt besonders rasch ein bei Anwesenheit einer Spur Jod.

Der Brommethylmalonsäureester siedet bei 115—118° unter einem Drucke von ca. 15 mm und hat ein spec. Gewicht von 1.3370 bei 12°/12°.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 37.94, H 5.09, Br 31.62.

Gef. » » 38.11, » 5.00, » 31.65.

¹⁾ In einer Notiz über die Dihydroxypyridine (diese Berichte 26, 1560) habe ich, um die für das Trichlor- und Tribromcitrazinamid, sowie für die aus denselben entstehenden Verbindungen (cf. diese Berichte 20, 3369; 21, 1247) aufgestellten Formeln zu stützen, den Versuch der Bromirung der Citrazinsäure in Aussicht gestellt. Ich habe seitdem diesen Versuch ausgeführt und gefunden, dass in der That auch in diesem Falle ein Tribromderivat gebildet wird. Dasselbe wurde erhalten durch allmählichen Zusatz von Bromwasser zu dem in conc. Salzsäure aufgeschwämmten Pyridinderivat. Mit der Aufnahme des Halogens geht die Säure in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich die gebromte Säure in farblosen Krystallen ab, welche an feuchter Luft ebenso unbeständig sind, wie das entsprechende Amid. Die im luftverdünnten Raume getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Procente: Br 58.53.

Gef. » » 58.84.

Die Tribromcitrazinsäure ist inzwischen von Sell und Easterfield dargestellt worden (Journ. Chem. Soc. 1893, 1042). Bezüglich der Ausführungen, welche die Abhandlung jener Herren enthält, genügt der Hinweis auf meine in diesen Berichten und dem englischen Journal veröffentlichten Arbeiten. Ich möchte schliesslich bemerken, dass ich meine Untersuchungen über die Transformation fetter Säuren in Pyridinderivate und das nähere Studium der letzteren fortsetze.

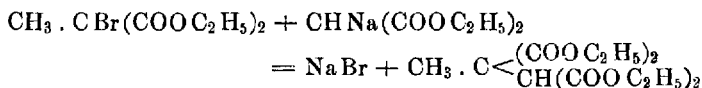
Der Bromäthylmalonsäureester siedet bei 125° unter einem Drucke von ca. 10 mm und hat ein spec. Gewicht von 1.3150 bei $12^{\circ}/12^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_2H_5CBr(COOC_2H_5)_2$.

Procente: C 40.44, H 5.61, Br 29.96.

Gef. » » 40.11, » 5.63, » 29.93.

In der Erwartung, dass ein Molekül Brommethylmalonsäureester mit einem Molekül Natriummalonsäureester im Sinne der Gleichung



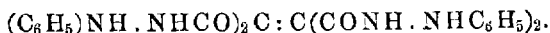
einwirken würde, versetzte ich 16 g Malonsäureester mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in ca. 100 g absolutem Alkohol, fügte alsdann 25 g des gebromten Esters hinzu und erhitze die Mischung ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Der Alkohol wurde darauf abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegeben und das Reactionsproduct der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Das nach Entfernung des letzteren verbleibende Oel wurde schliesslich der Destillation in vacuo unterworfen. Unter einem Drucke von ca. 14 mm gerieth dasselbe bei 86° ins Sieden, allein das Thermometer stieg allmählich bis auf 230° . Die Fraction, welche zwischen 170° und 230° übergang, erfüllte sich nach kurzer Zeit mit farblosen Krystallen, deren Gewicht 7.5 g betrug. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz bei 58° und zeigte alle Eigenschaften des von Conrad und Guthzeit (Ann. d. Chem. 214, 76) aus dem Natriumchloromalonsäureester erhaltenen Dicarbondetracarbonsäureesters, $(C_2H_5OOC)_2C : C(COOC_2H_5)_2$, dessen Zusammensetzung überdies durch eine Analyse bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$.

Procente: C 53.16, H 6.33.

Gef. » » 53.17, » 6.46.

Wird der Ester mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin kurze Zeit erhitzt, so geseht die Mischung zu einer halbfesten Masse. Das Reactionsproduct, mit kochendem Alkohol gewaschen, bildet ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol, nur wenig löslich in Eisessig; es zersetzt sich bei 255° und wird von conc. Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen, welche beim Erwärmen in ein tiefes Blau übergeht. Die Verbindung ist das Hydrazid der Dicarbondetracarbonsäure,



Analyse: Ber. Procente: N 19.85.

Gef. » » 19.80.

Die niedrig siedende Fraction des durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf den Ester der Brommethylmalonsäure entstandene-

nen Oeles kochte unter einem Druck von 14 mm zum grössten Theile bei 86—87°, unter Atmosphärendruck bei 194—195°. Die Analyse dieses Oeles zeigte, dass Methylmalonsäureester vorlag.

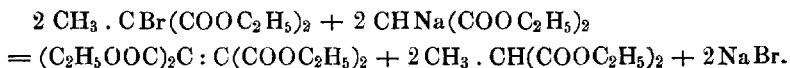
Analyse: Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 55.17, H 8.04.
Gef. » » 54.44, » 7.96.

Das Deficit in der Analyse wurde durch eine geringe Menge des dem Oele anhaftenden gebromten Esters hervorgerufen.

Die Mittelfraction des Einwirkungsproductes zeigte keinen constanten Siedepunkt.

Die Reaction verläuft daher grösstentheils in dem Sinne, dass ein Austausch der Bromatome zweier Moleküle des gebromten Esters mit dem Wasserstoff zweier Moleküle Natriummalonsäureesters und alsdann unter Austritt von Natriumbromid aus dem primär gebildeten Natriumbrommalonsäureester eine Vereinigung der beiden Reste, $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, stattfindet. Dieser Process lässt sich kurz durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Der Ester der Bromäthylmalonsäure zeigt ein dem entsprechenden Methylderivat analoges Verhalten gegen Natriummalonsäureester. Das Reactionsproduct liess sich auch hier wesentlich in zwei Fractionen scheiden, deren höhere zum grössten Theile erstarrte und als Dicarbon-tetracarbonsäureester erkannt wurde, während der niedrig siedende Antheil unter Atmosphärendruck bei 207—208° kochte und bei der Analyse Zahlen gab, welche annähernd für Aethylmalonsäureester stimmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Procente: C 57.44, H 8.51.
Gef. » » 56.38, 56.51, » 8.52, 8.45.

Auch hier war der Unterschied zwischen den analytischen und den berechneten Werthen durch die Anwesenheit einer kleinen Quantität des gebromten Esters veranlasst.

Gonville und Caius College, Cambridge.