

621. N. Zelinsky und A. Doroschewsky: Ueber Allentetra-carbonsäureester.

(Eingegangen am 8. December.)

Seit einiger Zeit haben wir uns die Untersuchung einer Säure zur Aufgabe gestellt, welche um ein Kohlenstoffatom reicher als Fumar- und Maleinsäure, in ihren Isomerieverhältnissen aber denselben sehr nahe kommen müsste.

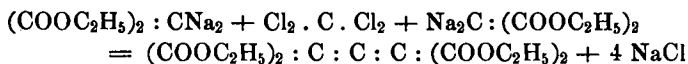
Eine derartig constituirte Säure würde in der Allendicarbonsäure (Propadiëdisäure) vorliegen:



Wenn zwar die Untersuchung derselben von uns noch nicht völlig abgeschlossen ist, so erscheint es uns doch von Interesse, einige Ergebnisse unserer Arbeit schon heute mitzuthemen.

Nach vielen Vorversuchen mit negativem Resultate, glaubten wir durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester zu unserem Ziele gelangen zu können. Unsere Erwartung bestätigte sich in der Folge, wie aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Dinatriummalonsäureester die entsprechende Menge Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so erfolgt alsbald Reaction, welche nach 1—1½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet ist. Schon nach kurzem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb, wird dunkel, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Die Reaction sollte sich nach der Gleichung:



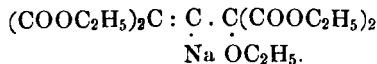
abspielen.

Zur Aufarbeitung wurden der Alkohol und der nicht in Reaction getretene Tetrachlorkohlenstoff abdestillirt und das Reactionsproduct nach dem völligen Erkalten vorsichtig mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Wasser versetzt. Hierbei schied sich der Ester in körnigen gelben Krystallmassen oder als schweres Oel ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und mehrmals mit Aether gewaschen. Die Verbindung war in Wasser und Aether unlöslich, dagegen ziemlich löslich in heissem Alkohol, aus dem sie zur Reinigung wiederholt umkrystallisirt wurde.

Der erhaltene Körper erwies sich als vollständig chlorfrei, enthielt aber noch Natrium. In völlig reinem Zustande stellt das Reactionsproduct einen sehr leichten, krystallinischen nur wenig gelblich gefärbten, an der Luft beständigen Körper dar.

Die Natriumbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab: 5.5 pCt. Natrium.

Für uns lag nun die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper ein Additionsproduct von Natriumäthylat zu dem erwarteten Allentetracarbonsäureester vorstellte von folgender Constitution:



Die Verbrennung der mit Bleichromat und Kaliumbichromat überschichteten Substanz, sowie ihr übriges Verhalten bestätigten unsere Annahme.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{Na}$.

Procente: C 51.51, H 6.31, Na 5.80.

Gef. » » 51.36, 51.65, » 6.56, 6.40, » 5.49.

Zur weiteren Untersuchung wurde eine analysenreine Probe dieses Additionsproductes ¹⁾ mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die Zersetzung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur und konnte durch schwaches Erwärmen bei gleichzeitigem Umschütteln beschleunigt werden. Der freigemachte Ester schied sich dabei als farbloses Oel an der Oberfläche ab, wurde geschieden, filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung von Aethoxypropylentetracarbonsäureester: $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CH} . \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ stimmten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_9$.

Procente: C 54.54, H 6.95.

Gef. » » 54.39, 54.46, » 6.72, 6.73.

Beim Versuch, den Ester im luftverdünnten Raum zu destilliren, trat bei 30 mm Druck schon bei schwachem Erwärmen eine Abspaltung von Alkohol ein, welche beendet schien, als die Temperatur langsam auf 90° gesteigert wurde. Beim weiteren Erwärmen gingen die ersten Tropfen erst bei circa 200° über und erstarrten sofort krystallinisch. Die Destillation wurde daher unterbrochen, der Rückstand ergab beim Erkalten eine feste krystallinische Masse. Dieselbe wurde abgesogen, mit wenig Aether gewaschen und stellte ein ziemlich reines Product vor. Die Krystalle waren fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, schwer löslich in siedendem Aether und leicht löslich in heissem Alkohol, siedendem Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Nach Umkrystallisiren aus heissem Aether stellte die Verbindung farblose nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 93 — 95° dar. Die Analyse der exsiccatorrocknen Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$.

Procente: C 54.77, H 6.09.

Gef. » » 54.72, 54.74, 54.74, » 5.84, 5.76, 5.81.

¹⁾ Die Ausbeute ist ziemlich gut: aus 192 g Malonsäureester wurden 50 g reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Product erhalten.

Auf Grund der Analyse und des Ganges der Synthese unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es mit Allentetracarbonsäureester,



zu thun hatten. Die alkoholische Lösung dieses Esters wird durch Eisenchlorid schön dunkelblau gefärbt. Eine ähnliche Reaction giebt bekanntlich der Dicarboxyglutaconsäureester von Conrad und Guthzeit¹⁾, mit welchem unser Körper in naher Beziehung steht.

Allentetracarbonsäureester zeigte ein in mancher Beziehung interessantes Verhalten, mit dessen Studium wir gegenwärtig beschäftigt sind. Unter Anderem besitzt der Ester die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu addiren. Lässt man denselben in analysenreinem Zustande über Wasser unter einer Glasglocke längere Zeit stehen, so verflüssigen sich die Krystalle, wobei eine syrupartige farblose Flüssigkeit resultirt.

Dieselbe wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 41.21, H 6.6.

Gef. » » 41.30, » 6.9.

Unsere weiteren Versuche sollen entscheiden, ob die freien Allendicarbonsäuren existenzfähig sind.

Bekanntlich hat P e c h m a n n²⁾ gelegentlich seiner Arbeit über Glutinsäure die Ansicht geäußert, dass eine Säure, in welcher ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit zwei anderen Kohlenstoffatomen doppelt gebunden ist, wahrscheinlich nicht existenzfähig sein wird.

M o s k a u, November 1894. Universitäts-Laboratorium.

622. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester.

(Eingegangen am 8. December.)

Die durch Einwirkung von Ammoniak³⁾, Methylamin und Diäthylamin⁴⁾ auf Acetessigester zufolge gleicher Reactionsweise entstehenden Verbindungen werden gegenwärtig als Amido-, Methylamido- und Diäthylamidocrotonsäureester aufgefasst.

Nach der Theorie von Le Bel und van 't Hoff sollten derartige Körper in zwei stereomeren Formen darstellbar sein, indessen sind

1) Ann. d. Chem. 222, 250; diese Berichte 22, 1415.

2) Diese Berichte 20, 147.

3) Precht, diese Berichte 11, 1193; Duisberg, Ann. d. Chem. 213, 166; Collie, Ann. d. Chem. 226, 296.

4) Kuckert, diese Berichte 18, 618.