

Mittheilungen.

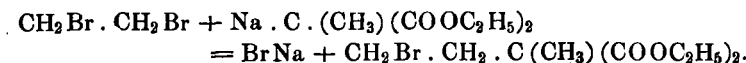
1. Richard Marburg: Notiz über die Einwirkung von Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid und über die Constitution der Vinaconsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i/E.]

(Eingeg. am 5. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Malonsäureester condensirt sich nach den Versuchen von Fittig und Roeder (diese Berichte 16, 372; Ann. d. Chem. 227, 13) und W. H. Perkin jun. (diese Berichte 17, 54; Journ. chem. Soc. 47, 801 u. 51, 849) mit Aethylenbromid unter Bildung des Esters einer zweibasischen Säure, welche Roeder als Vinylmalonsäure, $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{COOH})_2$, Perkin dagegen als Trimethylendicarbonsäure $\text{CH}_2 > \text{C}(\text{COOH})_2$ auffasste.

Lässt man dagegen Natrium-Isobernsteinsäureester auf Aethylenbromid einwirken, so erhält man, wie ich gefunden habe, einen ziemlich beständigen γ -gebromten Ester einer zweibasischen Säure, γ -Bromäthylisobernsteinsäureester, nach folgender Gleichung:



Durch Destillation unter sehr geringem Druck konnte ich diese Verbindung aus dem Reactionsproducte in reinem Zustande isoliren.

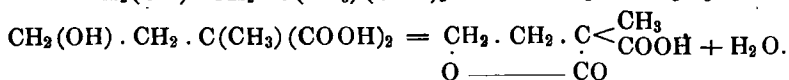
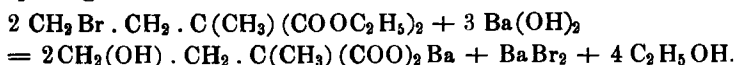
Analyse: Ber. Procente: Br 28.57.

Gef. » » 28.47.

Lässt man die Reaction unter tüchtigem Umschütteln möglichst lebhaft und bei nicht zu niedriger Temperatur verlaufen, so erhält man eine Ausbeute von ca. 15.5 pCt. der Theorie ¹⁾.

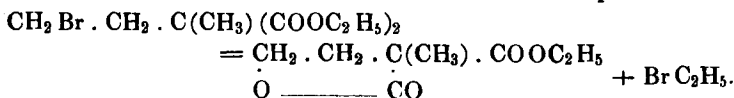
¹⁾ Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Man löst in einem ziemlich geräumigen Kolben 1 Atom Natrium in 12—15 Theilen ganz absolutem Alkohol, vermischt die noch 50° warme Lösung mit 1 Mol. Isobernsteinsäureester und fügt alsdann rasch 1.2 Mol. Aethylenbromid zu unter tüchtigem Umschütteln. Die Umsetzung geht alsbald vor sich unter lebhaftereigener Erwärmung; es scheidet sich Natriumbromid ab und die Flüssigkeit geräth in heftiges Sieden, da sich grosse Mengen von Vinylbromid bilden. Ohne zu kühlen und unter fortwährendem Umschütteln lässt man dieses niedrig siedende Product direct durch das aufgesetzte Kühlrohr entweichen, um nicht die Reactionstemperatur herabzusetzen, da hierdurch die Ausbeute wesentlich verringert werden würde. Es wird noch eine halbe Stunde im stark siedenden Wasserbad unter andauerndem Umschütteln erwärmt, um die Reaction zu Ende zu führen. Das erhaltene Product reagirt dann bereits völlig neutral und das Natriumbromid setzt sich leicht in krySTALLINISCHEM Zustande zu Boden. (Lässt man die angegebenen Vorsichts-

Die Verbindung bildet eine wasserhelle, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit, welche unter 8 mm Druck bei 134—135° siedet. Durch Verseifen mit Barytwasser entsteht daraus das Baryumsalz einer zweibasischen γ -Oxysäure, γ -Oxy-Aethylisobornsteinsäure, die indess in freiem Zustande nicht existenzfähig ist und sofort unter Wasserabspaltung eine Lactonsäure liefert:



Ich bezeichne die Säure als α -Methyl-Butyrolactoncarbonsäure. Sie schmilzt bei 98° und krystallisirt in wasserklaren, bis 1 cm grossen Säulen des monosymmetrischen Systems (Comb. ∞ , ∞ P).

Der Ester dieser Lactonsäure entsteht auch, wenn man den vorerwähnten γ -Bromäthylisobornsteinsäureester längere Zeit auf über 200° erwärmt. Es spaltet sich dann glatt Bromäthylat ab und man erhält den α -Methyl-Butyrolactoncarbonsäureester in fast quantitativer Ausbeute. Bromwasserstoff tritt dabei nur spurenweise auf.



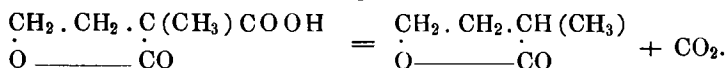
Der Ester siedet unter 755 mm Druck bei 262—263°.

maassregeln ausser Acht, so treten ähnliche Erscheinungen auf, wie sie Roeder (l. c.) bei der Darstellung der Vinaconsäure beschreibt. Das Product wird dann erst nach sehr langem Erhitzen neutral und das sich schwierig abscheidende Bromnatrium schliesst noch Natrium-Isobornsteinsäureester ein; die Ausbeute ist dann stets nur sehr gering. Der Alkohol wird nun im Wasserbad möglichst vollständig abdestillirt. Um das Reactionsproduct vom gelösten Bromnatrium zu trennen, wird es mit viel absolutem alkoholfreiem Aether verdünnt und vom abgeschiedenen Bromnatrium vorsichtig decantirt bezw. durch ein grosses trockenes Faltenfilter filtrirt. Die klare ätherische Lösung wird zunächst im Wasserbad vom Aether befreit und dann bei möglichst niederem Druck (nicht über 8 mm) der fractionirten Destillation unterworfen. Durch wiederholte Destillation erhält man 3 Antheile:

1. Unveränderten Isobornsteinsäureester (Sp. 82—83° bei 8 mm Druck)
2. γ -Bromäthylisobornsteinsäureester (Sdp. 134—135° bei 8 mm Druck);
3. Ein Condensationsproduct des γ -Bromäthylisobornsteinsäureesters mit Natriumisobornsteinsäureester, α -Dimethyl-Adipindicarbonsäureester (Sdp. 195—200° bei 8 mm Druck, Schmp. P. 53—54°).

Letzteres Product ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Unveränderter Isobornsteinsäureester dagegen ist in sehr erheblicher Menge vorhanden und kann direct wieder verarbeitet werden, sodass die Darstellung grösserer Mengen des γ -Bromäthylisobornsteinsäureesters bezw. der α -Methyl-Butyrolactoncarbonsäure nicht mehr mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Durch trockne Destillation spaltet die α -Methyl-Butyrolacton-carbonsäure Kohlensäure ab und liefert in fast quantitativer Ausbeute ein neues Lacton, α -Methyl-Butyrolacton, welches bei 201° siedet.



Im Gegensatz zu den meisten bis dahin untersuchten Lactonen liefert das α -Methyl-Butyrolacton beim Kochen mit Baryt- und Kalkwasser gut krystallisirende Baryum- und Calciumsalze der entsprechenden γ -Oxysäure (α -Methyl- γ -Oxybuttersäure).

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Propylenbromid habe ich eine mit der Vinaconsäure (Trimethylendicarbonsäure) von Roeder-Perkin homologe Säure erhalten, welche demgemäss als Methylvinaconsäure (Methyl-Trimethylendicarbonsäure) zu bezeichnen wäre¹⁾. Der Ester dieser Säure ist nun, wie ich mit Sicherheit nachgewiesen habe, direct im Reactionsproduct enthalten. Die Verhältnisse liegen hier günstiger als bei der Vinaconsäure. Der Siedepunkt des Methylvinaconsäureesters ist genügend verschieden von dem des Malonsäureesters und Propylenbromids, um von diesen aus dem Reactionsproduct durch Destillation getrennt zu werden. Durch 20 bis 25 Mal wiederholtes vorsichtiges Fractioniren im Vacuum bei 8 mm Druck erhielt ich schliesslich zwei Hauptanteile, von welchen der eine aus fast reinem Methylvinaconsäureester bestand.

Analyse: Ber. Procente: C 59.34, H 7.96.

Gef. » » 60.00, » 8.00.

1. Malonsäureester, Sdp. 82—84° bei 8 mm Druck;
2. Methylvinaconsäureester, Sdp. 106—107° bei 8 mm Druck.

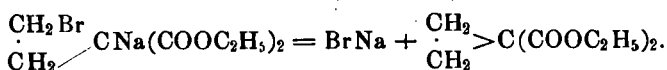
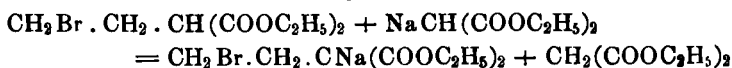
Da sich das Product in diesem Falle als vollkommen bromfrei erwies, so ist bei dem sonst vollständig analogen Verlauf beider Reactionen hinsichtlich ihrer Endproducte wohl kaum mehr anzunehmen, dass, wie Roeder glaubte, bei der Darstellung der Vinaconsäure im ursprünglichen Reactionsproduct ein γ -gebromter Ester enthalten sei.

Perkin hatte die Trennung der Antheile des Reactionsproductes von der Darstellung der Vinaconsäure durchgeführt durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, nachdem er zuvor den unveränderten Malonsäureester in den hochsiedenden Benzylmalonsäureester übergeführt hatte. Diese Trennungsmethode würde jedoch wohl kaum zu einem γ -gebromten Ester geführt haben, auch wenn ein solcher etwa im Reactionsproducte ursprünglich vorhanden gewesen wäre, da

¹⁾ Arbeitet man unter Einhaltung ähnlicher Bedingungen, wie ich sie bei der Einwirkung von Natriumisobornsteinsäureester auf Aethylenbromid beschrieben habe, so erhält man ca. 17.5 pCt. der theoretischen Ausbeute. Bei der Vinaconsäure erhält man die gleiche Ausbeute wie Perkin (26 pCt.), ohne dass man unter Druck arbeiten muss.

bei der hohen Destillationstemperatur (weit über 200°) leicht eine vollkommene Zersetzung derselben stattgefunden haben könnte unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des Esters einer β - γ -ungesättigten Säure (Vinylmalonsäureester). Der γ -Bromäthylisobornsteinsäureäther spaltet allerdings, wie ich gezeigt habe, bei 200° glatt Bromäthyl ab und liefert den Ester einer Lactonsäure. In anderen ähnlichen Fällen aber, wie bei den Versuchen von Bredt (diese Berichte 19, 515) mit den γ -gebromten und gechlorten Estern, die er aus Brenzterebinsäure durch Einwirkung von Alkohol und Bromwasserstoff bezw. Chlorwasserstoff darstellte, findet beim Erhitzen ziemlich glatte Abspaltung von Halogenwasserstoff statt unter Bildung des Esters einer β - γ -ungesättigten Säure.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Isobornsteinsäureester, also von einem substituirten Malonsäureester, auf Aethylenbromid ein beständiger, γ -gebromter Ester gebildet wird, während bei der Einwirkung von Malonsäureester selbst auf Aethylenbromid bezw. Propylenbromid kein solcher gebromter Ester im Reactionsproduct nachweisbar ist, obwohl man auch in diesem Falle dessen Bildung in der ersten Phase der Reaction sicher annehmen muss, deutet darauf hin, dass in diesem letzteren Falle das im Natriummalonsäureester noch vorhandene zweite, sehr bewegliche Methylenwasserstoffatom an der Reaction theilhaftig ist. In der That müsste der aus Natriummalonsäureester und Aethylenbromid (bezw. Propylenbromid) in der ersten Phase der Reaction entstehende γ -Bromäthylmalonsäureester, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, (bezw. γ -Brompropylmalonsäureester) noch saure Eigenschaften besitzen; das letzte vom Malonsäureester herrührende Methylen-Wasserstoffatom wäre noch durch Natrium austauschbar. Ja mehr noch! Der γ -gebromte Ester müsste durch die Anwesenheit des negativen Bromatoms im Molekül sogar stärker saure Eigenschaften besitzen als der Malonsäureester selbst. In dem Maasse als er sich bildet, sollte also der γ -Bromäthylmalonsäureester (bezw. γ -Brompropylmalonsäureester) den noch vorhandenen Natriummalonsäureester zersetzen unter Bildung einer Natriumverbindung, die dann ihrerseits unter Abspaltung von Bromnatrium übergehen sollte in den Ester einer zweibasischen Säure, welche sich vom Trimethylen ableitet.



Es ergibt sich also aus dieser Betrachtungsweise »a priori« und in vollkommener Uebereinstimmung mit den Thatsachen, dass bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Alkylenbromide direct

die Ester von zweibasischen Säuren gebildet werden; die Bildung eines beständigen γ -gebromten Esters, wie sie von Roeder angenommen worden war, ist danach überhaupt nicht zu erwarten.

Bei dem aus Natriumisobernsteinsäureester und Aethylenbromid erhaltenen γ -Bromäthylisobernsteinsäureester, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, liegen die Verhältnisse ganz anders. Er enthält kein durch Natrium austauschbares Wasserstoffatom mehr, da hier das letzte Methylenwasserstoffatom des Malonsäureesters durch die Methylgruppe ersetzt ist. Daher erklärt sich seine Beständigkeit.

Die Vinaconsäure ist daher aufzufassen als eine Trime-thylendicarbonensäure.

Zu dem gleichen Schluss führen auch noch andere Betrachtungen über den Verlauf der Reaction zwischen Natriummalonsäureester und Propylenbromid und über die Constitution einer von mir aus der Methylvinaconsäure durch trockne Destillation erhaltenen einbasischen Säure. Ich werde auf die ganze Frage und auf die genauere Charakterisirung der von mir erhaltenen Verbindungen ausführlicher zurückkommen in einer demnächst erscheinenden grösseren Ab-handlung in Liebig's Annalen.

Die in vorstehender Notiz veröffentlichten Beobachtungen stammen theils aus des Verfassers Dissertation (Strassburg 1887), theils aus seiner ungedruckten Habilitationsschrift (Strassburg 1892). Die ursprüngliche Anregung zur Erforschung der zwischen Isobernsteinsäureester und Aethylenbromid, sowie zwischen Malonsäureester und Propylenbromid stattfindenden Reactionen verdankt Verfasser seinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Fittig, welchem er hierfür zu grossem Danke verpflichtet ist.

2. Z. d. H. Skraup: Ueber das Cinchotenin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Cinchotenin heisst nach Caventou und Willm das Oxydations-product des Cinchonins, welches durch vorsichtige Einwirkung von Permanganat entsteht und von welchem ich vor vielen Jahren gezeigt habe, dass es nach der Formelgleichung:



also unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms als Ameisensäure, gebildet wird. Später haben Vortmann und ich ganz Aehnliches beim Chinin und Cinchonidin, Forst und Böhringer beim Chinidin nach-