

**229. K. Auwers: Bemerkungen zu der Mittheilung von
A. Meyenberg: Ueber die Condensation von Malonester mit
Aceton.**

(Eingegangen am 14. Mai.)

Im 7. Hefte dieses Jahrganges der »Berichte« (S. 785) beschreibt A. Meyenberg die Darstellung der Isopropylenmalonsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, und stellt Versuche zur Gewinnung einer »Nor-Campher-

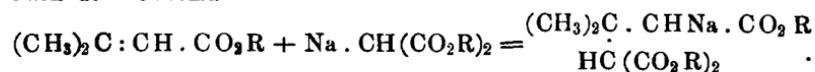
säure«, $\left| \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right. > \text{C}(\text{CH}_3)_2$, in Aussicht. Dies veranlasst mich,

kurz über ähnliche Versuche zu berichten, die seit längerer Zeit im Gange sind, jedoch noch nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben.

Um das Ausgangsmaterial zur Synthese der Nor-Camphersäure, die Verbindung $(\text{CO}_2\text{R})_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2$, zu gewinnen, wurde zunächst die Einwirkung von Chloracetol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$, auf Natriummalonsäureester studirt. Bis jetzt gelang es jedoch nicht, eine auch nur einigermaassen glatte Umsetzung zwischen den beiden Substanzen zu erzielen, vielmehr blieb der Malonsäureester, selbst wenn im Rohr bei höherer Temperatur gearbeitet wurde, grösstentheils unverändert.

Ebenso ungünstig verliefen einige Versuche, nach dem Vorbild der Knoevenagel'schen¹⁾ Methode zur Darstellung der Glutarsäure, 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. Malonsäureester oder Cyanessigester in Gegenwart eines secundären Amins zu condensiren. Unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen entstanden regelmässig nur sehr geringe Mengen hochsiedender Producte, die vielleicht die gewünschten Condensationsproducte darstellten, deren Quantität aber zu näherer Untersuchung und weiterer Verarbeitung nicht ausreichte. Immerhin erscheint es nicht ausgeschlossen, dass durch weitere Abänderung der Versuchsbedingungen auf diesem Wege bessere Resultate erzielt werden können.

Eine weitere Reihe von Versuchen, die von Hrn. stud. Avery mit grossem Eifer und Geschick angestellt wurden, betraf die Condensation des Dimethylakrylsäureesters mit Natriummalonsäureester nach dem Schema



Der Dimethylakrylsäureester wurde nach der vortrefflichen Methode von Weinig²⁾ durch Kochen von α -Bromisovaleriansäureester mit Diäthylanilin in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie ge-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2345.

²⁾ Lieb. Ann. 280, 252 ff.

wonnen. Dagegen machte die Condensation des Esters mit Natriummalonsäureester unerwartete Schwierigkeiten. Während alle früher von mir untersuchten ähnlichen Condensationsvorgänge verhältnissmässig glatt verlaufen, wenn man die Componenten einige Stunden in alkoholischer oder benzolischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt, entstanden im vorliegenden Falle unter diesen Bedingungen nur etwa 8 pCt. der Theorie von dem zu erwartenden Tricarbonsäureester. Wurde der Alkohol durch Xylol ersetzt und das Gemisch im Oelbade auf 130° erhitzt, so wurden auch nicht mehr als ungefähr 25 pCt. der Theorie an Condensationsproduct gewonnen. Etwa die gleiche Ausbeute wurde erhalten, wenn man Natriummalonsäureester und Dimethylakrylsäureester im Rohr einige Stunden auf 98° erhitzte. Wesentlich besser war dagegen das Resultat, als das Natrium durch Kalium ersetzt wurde. Als beispielsweise 10 g Dimethylakrylsäureester, 12.5 g Malonsäureester, 3.1 g Kalium und 20 g absoluter Alkohol 12 Stunden im Rohr auf 98° erhitzt wurden, hatten sich 7.8 g = 35 pCt. der Theorie an Tricarbonsäureester gebildet. Erhitzte man kürzere oder längere Zeit, so waren die Ausbeuten geringer. Bei einem Versuch, der bei 150° ausgeführt wurde, war eine weitgehende Zersetzung eingetreten.

Versuche, die bei der Condensation erhaltene Kaliumverbindung $(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CHK}.\text{CO}_2\text{R}$ weiter in der Richtung auf Nor-Campfersäure zu verarbeiten, sind noch nicht angestellt worden, da es zunächst nöthig schien, die angenommene Constitution der Substanz durch Verseifung festzustellen. Hierbei musste $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure, $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, entstehen.

Der freie Tricarbonsäureester siedet unter 43 mm Druck constant bei 194° . Sein specifisches Gewicht ist 1.064 bei $13^{\circ}.5$.

Die Verseifung wurde in üblicher Weise durch Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure durchgeführt, die Säure darauf mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Bei einem ersten Versuche wurde auf diese Weise eine Säure erhalten, die bei $97-99^{\circ}$ schmolz und bei der analytischen Untersuchung folgende Daten lieferte:

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.
Gef. » » 52.13, » 7.69.

Titrirung: 0.1895 g Säure verbrauchten 23.02 cc $\frac{1}{10}$ n. NaOH statt ber. 23.68 ccm.

Silbersalz. Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_4$.

Procente: Ag 57.76.
Gef. » » 57.17.

Der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt, sowie die analytischen Zahlen machten es wahrscheinlich, dass dieses Präparat noch nicht

völlig rein gewesen war. Es wurde daher eine grössere Quantität des Tricarbonsäureesters verseift, und die Säure 15 Mal aus Benzol umkrystallisirt. Dieses Product schmolz völlig scharf und constant bei 100—101° und gab bei der Analyse gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_4$.

Procente: C 52.50, H 7.50.

Gef. » » 52.52, » 7.46.

Titrirung: 0.109 g Säure verbrauchten 12.70 cc $\frac{1}{10}$ n. NaOH, statt ber. 12.62 ccm.

Silbersalz. Analyse: Ber. für $C_7H_{10}Ag_2O_4$.

Procente: Ag 57.76.

Gef. » » 57.60.

Die $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroin. Ihr Silbersalz stellt ein schweres, weisses Pulver dar.

Leider war durch die mühsame Reindarstellung die Menge der zur Verfügung stehenden Säure so zusammengeschmolzen, dass vorläufig nur die Frage nach der Anhydridbildung der Säure durch einige Versuche geprüft werden konnte. Wie die symmetrischen $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäuren wird auch das $\beta\beta$ -Derivat schon in der Kälte von Acetylchlorid rasch in sein Anhydrid verwandelt. Ebenso geht die Säure in ihr Anhydrid über, wenn man sie unter gewöhnlichem Druck destillirt. Auf beiden Wegen erhält man das gleiche Anhydrid, das aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin, oder Essigester und Benzol in länglichen, flachen Tafeln krystallisirt und bei 124° schmilzt. Durch Kochen mit Wasser wird das Anhydrid in eine Säure verwandelt, die ohne weitere Reinigung bei 100—101° schmilzt, also die ursprüngliche Säure ist.

Bemerkenswerth ist, dass der Schmelzpunkt des Anhydrids höher liegt, als der der Säure, während bei allen übrigen alkylirten Glutarsäuren, soweit deren Anhydride bekannt sind, das Umgekehrte der Fall ist. Bekanntlich schmilzt auch das Anhydrid der Camphersäure höher als die Säure. Nimmt man die Bredt'sche Formel an, nach der die Camphersäure als ein Glutarsäurederivat erscheint, in dem gleichfalls das in der Mitte zwischen den beiden Carboxylgruppen befindliche Kohlenstoffatom mit zwei Methylgruppen verbunden ist, so liegt es nahe, in dieser Gleichheit der Constitution den Grund für die erwähnten gleichartigen Schmelzpunktsbeziehungen zu erblicken.

Um die $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure womöglich in besserer Ausbeute zu erhalten, sollte versucht werden, durch Einwirkung von β -Bromisovaleriansäureester, $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2R$, auf Natriummalonsäureester den entsprechenden Tricarbonsäureester zu gewinnen. Zur

Darstellung der noch nicht bekannten β -Bromisovaleriansäure (a. a. O.) wurde Dimethylakrylsäureester nach der Vorschrift von Weinig in die freie Säure verwandelt, diese darauf in concentrirter Bromwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Im Laufe einiger Tage schied sich die bromirte Säure als dicker Krystallbrei aus, der abgesaugt, gewaschen, getrocknet und schliesslich mehrfach aus siedendem Ligoïn umkrystallisirt wurde. 40 g Dimethylakrylsäureester lieferten 46 g β -Bromisovaleriansäure = 80 pCt. der Theorie.

Die Säure ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Ligoïn ist sie nahezu unlöslich, wird aber in der Hitze von diesem Lösungsmittel reichlich aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus. Schmp. $73^{\circ}.5$. Die α -Bromisovaleriansäure schmilzt bei 44° ¹⁾.

Analyse Brombestimmung: Ber. für $C_5H_9BrO_2$.

Procente: Br 44.19.

Gef. » » 44.12.

Während die Darstellung der freien β -Bromisovaleriansäure nicht die geringsten Schwierigkeiten bot, gelang es nicht, einen Ester der Säure in glatter Weise zu gewinnen. Wurde die Säure mit absolutem Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade digerirt, oder wurde in die alkoholische Lösung theils in der Kälte, theils in der Wärme Salzsäuregas eingeleitet, so wurden zwar esterartige Producte erhalten, doch scheiterten alle Versuche, aus ihnen ein constant siedendes Präparat von dem geforderten Bromgehalt zu gewinnen. An eine Darstellung des Esters aus dem Silber- oder Kaliumsalz der Säure konnte nicht gedacht werden, da bei dem Versuch, diese Salze darzustellen, sofort Zersetzung der Säure unter Bildung von Brommetall erfolgte, ein Beweis, dass das Halogen sich thatsächlich in der β -Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Da auch die Anlagerung von Bromwasserstoff an den Dimethylakrylsäureester nicht gelang, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Somit dürfte der oben beschriebene Weg zur Darstellung der $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure zur Zeit noch der beste sein. Die Versuche zur Gewinnung der Nor-Camphersäure habe ich unterbrochen, um zunächst die Ergebnisse der Meyenberg'schen Experimente abzuwarten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Schleicher, Lieb. Ann. 267, 116.