

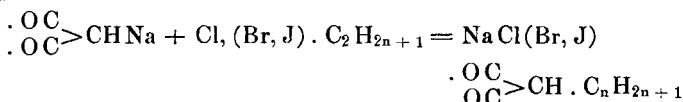
172. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

III. Umsetzung von Chloressigester mit Natrium-malon- und -acetessigestern.

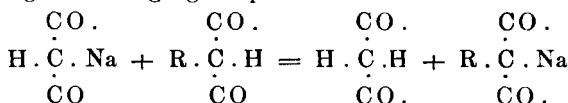
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. März.)

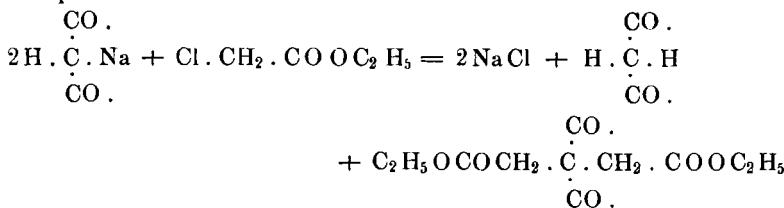
Nachdem ich in meinen beiden ersten Abhandlungen¹⁾ gezeigt habe, dass bei der Alkylierung des Malonsäureesters und Acetessigesters, sowie bei Versuchen, conjugirte Malonester darzustellen, der Einfluss des »räumlichen Faktors« deutlich zu Tage tritt, will ich im Folgenden zwei Reactionsarten näher charakterisiren, welche von der »Structurchemie« allein nicht erklärt werden können. Während die Alkylreste bei den üblichen Umsetzungen der Natriumverbindungen:



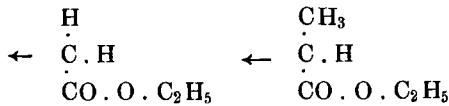
ebenso wie der Allylrest in den Malon- und Acetessigester nur einmal eintreten, hat es sich ergeben, dass sogenannte negativere Complexe wie z. B. Benzyl²⁾ — $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$, Triphenylmethin³⁾ — $\text{C}(\text{C}_6 \text{H}_5)_3$, auch bei Verwendung der Mononatriumverbindungen in mehr oder weniger grossem Betrage gleich zweimal eintreten. Man hat dies offenbar darauf zurückzuführen, dass sich in dem Reactions-gemisch folgender Vorgang abspielt:



Die letztere Natriumverbindung liefert dann das disubstituirte Product. Dieses Wandern des Natriumatoms wird demnach besonders da zu erwarten sein, wo R mit solchen Atomen ausgestattet ist, die wie z. B. Sauerstoff eine besondere Anziehung auf das Natrium ausüben. Würden nun nur »positiv-negative« Beziehungen in Betracht kommen, so müsste ebenso der Rest der Essigsäure, wie der der Propionsäure sich im Sinne des Schemas:

¹⁾ Diese Berichte 28, 2616 und 2824.²⁾ C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 92.³⁾ A. Kölle und W. Allen, I. c. 227, 111.

zweimal einführen lassen. Dass die Halogensubstitute der Essigsäure so reagieren, zeigen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche, dass schon bei dem α -Brompropionsäureester diese Reaction ausbleibt, geht aus den in der IV. Abhandlung mitgetheilten Versuchen hervor. Wir haben hier also einen neuen charakteristischen Fall der »Fernwirkung« einer Methylgruppe:

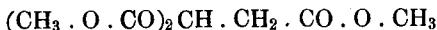


A. Methylverbindungen.

Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Methylalkohol, 132 g Malonsäuredimethylester und 115 g Chloressigsäuremethylester. Neutral nach einer halben Stunde. Ausbeute ($b = 10 \text{ mm}$).

| | |
|----------------|--------|
| — 100°: | 30.5 g |
| 100—140°: | 24.0 » |
| 140—160°: | 83.5 » |
| 160—180°: | 46.0 » |
| Summa 184.0 g. | |

Es waren offenbar zwei Körper entstanden. Die Fraction 140 bis 160° erstarnte nach einigen Tagen bei Zimmertemperatur zum grössten Theil. 55 g farbloser Krystalle konnten abgesogen werden. Sie stellten, aus warmem Aether umkrystallisiert, farblose dicke sechseitige Prismen vom Schmp. 34.5° dar. Nach der Analyse lag der



Butandisäuremethylestsäuretrimethylester vor:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$.

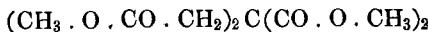
| | |
|-----------|------------------|
| Procente: | C 47.06, H 5.88. |
| Gef. | » 46.89, » 5.91. |

Die Mutterlauge der Krystalle und die nicht erstarnten Fractionen wurden ($b = 10 \text{ mm}$) rectificirt:

| | | | |
|-----------|--------|------------------|--------|
| — 100°: | 28.4 g | 150—160°: | 8.6 g |
| 100—110°: | 8.4 » | 160—170°: | 9.5 » |
| 110—120°: | 4.0 » | 170—180°: | 13.3 » |
| 120—130°: | 2.0 » | 180—190°: | 28.3 » |
| 130—140°: | 2.3 » | Rückstand: 2.0 » | |
| 140—150°: | 8.6 » | Summa 114.0 g. | |

Der Vorlauf (—100°) bestand wesentlich aus Malonsäuredimethylester, die Fractionen 130—170° erstarnten und zwar die von 150 bis 160° ohne Mutterlauge. Danach liegt der Siedepunkt des oben beschriebenen festen dreibasischen Esters, mit dem sich diese Krystalle als identisch erwiesen, in diesem Temperaturintervall. In der höchsten

ölig bleibenden Fraction liess sich ein Sdp. bei 187° constatiren. Die Höhe des Siedepunktes und die Analyse berechtigen zu dem Schluss, dass hier der vierbasiache Ester



Pentandisäure-3-dimethylsäuretetramethylester

vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_8$.

Procente: C 47.83, H 5.80.

Gef. » » 47.77, » 5.98.

An krystallinchem dreibasischen Ester waren im Ganzen 65 g gewonnen, was ohne Berücksichtigung der in den Oelen gelöst gebliebenen Anteile einer Ausbeute von 33 pCt. gleichkäme.

B. Aethylverbindungen.

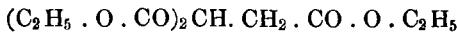
Verwendet: je 23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 160 g Malonsäurediäthylester, 130 g Chloressigsäurediäthylester.

I. Eine Portion wurde in der Wärme so verarbeitet, dass der zufliessende Chloressigester die Masse stets im Sieden erhielt.

II. Eine zweite Portion wurde unter Wasserkühlung in Reaction gebracht. Der Natriummalonester schied sich fest aus; nachdem aller Chloressigester unter Kühlung tropfenweise eingebbracht war, dauerte es nur 10 Minuten, bis die Masse neutral reagirte.

| Ausbeuten: Rohöl I. | 246 g | II. | 230 g |
|-------------------------|---------|------------------|-------|
| Rectification b = 17 mm | | b = 10 mm | |
| —150°: 42.6 g | | —140°: 50.2 g | |
| 150—160°: 22.7 » | | 140—145°: 95.7 » | |
| 160—170°: 114.6 » | | 145—150°: 20.7 » | |
| 170—175°: 6.0 » | | 150—160°: 6.9 » | |
| 175—180°: 4.6 » | | 160—170°: 8.2 » | |
| 180—190°: 10.1 » | | 170—193°: 41.2 » | |
| 190—195°: 20.5 » | | 222.9 g. | |
| | 221.1 g | | |

Demnach lagen auch hier drei Körper vor. Aus den Vorläufen konnte durch Rectification unter Luftdruck deutlich regenerirter Malonsäurediäthylester: 190—200°: 14 bzw. 17 g nachgewiesen werden (Ueberführung in Acetylentetracarbonsäureester)¹⁾. Ferner wurde aus dieser Rectification und aus der Vacuumfraction 160—170° das normale Verkettungsproduct:



Butandisäure-methylsäuretriäthylester (Aethenyltricarbonsäureester) isolirt. Für diese Substanz ergab sich der Siedepunkt 263°²⁾, während

¹⁾ C. A. Bischoff und H. Siebert, Ann. d. Chem. 239, 95.

²⁾ Haller und Barthe, Ann. Chim. Phys. [6] 18, 284; Sdp. 267°.

früher¹⁾ 278° angegeben wurde. Es beruht dies darauf, dass bei früheren Darstellungen der gleich zu erwähnende hochsiedende dritte einbasische Ester nicht zuerst durch Destillation im Vacuum abgetrennt worden war.

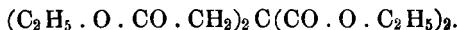
Die Rectification der höchstsiedenden Anteile im Vacuum lieferte ein farbloses Oel (Sdp. 190° bei 15 mm).

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{24}O_8$.

Procente: C 54.21, H 7.23.

Gef. » » 53.90, » 7.19.

Dieses Product ist der sogen. Isallylentetraacronsäureester²⁾:



Der Ester konnte zu der vierbasischen Säure (Schmp. 150°) verseift werden:

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_8$.

Procente: C 38.18, H 3.63.

Gef.: » » 38.52, » 4.13.

Diese Säure lieferte beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Tricarballylsäure (Schmp. 160°).

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6$.

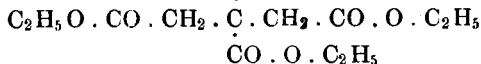
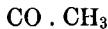
Procente: C 40.91, H 4.55.

Gef. » » 40.76, » 4.70.

Durch das Aussehen, die Löslichkeit und durch das von meinem Collegen, Hrn. Prof. Dr. Walden, freundlichst bestimmte elektrische Leitvermögen wurde die Identität dieser Säure mit der Tricarballylsäure ausser Zweifel gesetzt und dadurch die Constitution obigen Esters bewiesen.

C. Acetessigsäureäthylester.

Schon Emery³⁾ hat bei der Einwirkung von Bromessigester das Disubstitut:



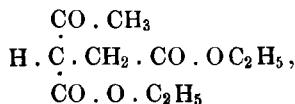
(Sdp. 190°, b = 16 mm) neben dem Monoderivat gewonnen. Ich constatire, dass auch bei der Einwirkung von Chloressigsäureäthyl-

¹⁾ C. Full, diese Berichte **12**, 752; C. A. Bischoff und A. v. Kuhberg, diese Berichte **23**, 634; ferner Ann. d. Chem. **214**, 38.

²⁾ C. A. Bischoff, loc. cit. **214**, 62.

³⁾ Diese Berichte **23**, 3755.

ester neben dem von M. Conrad³⁾ und G. Miehle⁴⁾ erhaltenen Acetsuccinsäureester,



das hochsiedende Disubstitut, wenn auch in geringer Menge, entsteht.

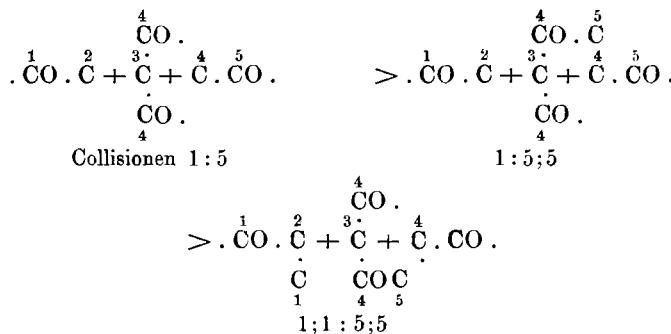
Verwendet: 23 g Natrium, 230 g Aethylalkohol, 130 g Acetessigsäureäthylester, 130 g Chloressigsäureäthylester. Neutral nach 1½ Stunden.

Ausbeute: Rohöl 215 g.

| | |
|-------------|---------------------|
| Fractionen: | $b = 5 \text{ mm.}$ |
| | —120°: 20 g |
| | 120—140°: 9 » |
| | 140—150°: 118 » |
| | 150—175°: 15 » |

Die Aufarbeitung ergab neben Acetessigester (Vorlauf) den Acetsuccinsäureester, Sdp. 245° ($b = 760 \text{ mm.}$), und den Emery'schen dreibasischen Ester.

Die Bildung der Disubstituete tritt nach dem Mitgetheilten beim Acetessigester in geringerem Maasse als beim Malonester ein, was mit anderweitigen Erfahrungen übereinstimmt. Ebenso wie bei letzterem Ester bleibt die Bildung der Disubstituete auch beim Acetessigester aus, sobald man statt Essigsäure- den Propionsäurerest einführen will. Dieses Verhältniss wird leicht verständlich, wenn man die »Collisionen« der Verkettungsproducte aufsucht. In Bezug auf die Ausbeuten ordnen sich die Skelette folgendermaassen:



Bei Alkylsubstitutionsproducten des Acetessigesters und des Malonesters treten gegenüber der Einführung des Essigsäurerestes analoge Beziehungen auf. Schon beim Methylacetessigester ist nahezu die Grenze der Verkettbarkeit zu dem Gebilde I erreicht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 220.

²⁾ loc. cit. 190, 323.

Aus 4.6 g Natrium, die mit 29 g Methylacetessigester und 27 g Chloressigsäureäthylester nach 15 Minuten neutral reagirten, wurden bei der Rectification an hochsiedenden Anteilen gewonnen:

245—250°: 1.1 g

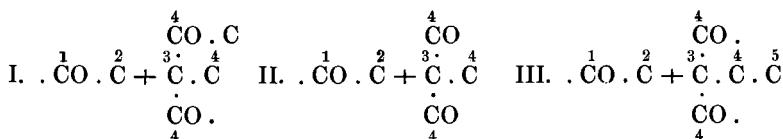
250—255°: 1.1 »

255—260°: 1.5 »

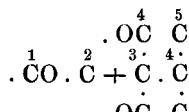
260—265°: 1.1 »

265—270°: 2.2 »

Das aus Methylmalonsäureester zu erwartende Gebilde II wurde dagegen noch in guter Ausbeute erhalten.



Die Ausbeute an Product III (Aethylmalonester und Chloressigester) tritt bedeutend zurück. Die Zahlen für II (aus 23 g Natrium 92 g Ester 265—280°) und für III (aus 23 g Natrium 57.8 g Ester 270—290°) sind schon früher¹⁾ mitgetheilt worden. Dass III dynamisch begünstigter ist als I, obwohl der Zahlenposition nach die gleiche Besetzung der kritischen Stellen (1—5) vorliegt, muss meiner Ansicht nach darauf zurückgeführt werden, dass das Ausweichen des Kohlenstoffatoms 5 in III durch die Anwesenheit dreier (im Schema weggelassener) $\cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen erleichtert wird, während in I nur zwei solche durch Sauerstoff angekettete Gruppen vorhanden sind. Die Grenze der Verkettbarkeit des Essigesterrestes ist im Isopropylmalonester erreicht:



Collision 1:5;5

wie am Schlusse der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird.

¹⁾ Diese Berichte 23, 635, 638.