

21. Wilhelm Wislicenus: Ueber Kupferverbindungen des Dicarboxylglutaconsäureesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche mit dem Dicarboxylglutaconsäureester, die inzwischen aufgegeben worden sind, wurde die Beobachtung gemacht, dass dieser Ester zwei verschiedene Kupferverbindungen liefern kann. Da diese Erscheinung wegen der Möglichkeit von Isomeren interessant erschien, wurde sie weiter verfolgt. Es stellte sich dann heraus, dass die eine Verbindung das neutrale, die andere das basische Kupfersalz des Esters ist.

Neutraler Kupferdicarboxylglutaconsäureester, (C₁₅H₂₁O₈)₂Cu.

Derselbe entsteht, wenn man eine etwa 15-procentige alkoholische Lösung von Dicarboxylglutaconsäureester mit der berechneten Menge Kupferacetat, in der 15- bis 20-fachen Menge Wasser gelöst, zusammengiebt, als gelbgrüner Niederschlag (Ausbeute ca. 90 pCt. der Theorie). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er sich mit grünlichbrauner Farbe löst, kann der Körper leicht gereinigt werden, und bildet so gelbgrüne feine Nadelchen, die bei 175—176° schmelzen¹⁾. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

C₃₀H₄₂O₁₆Cu. Ber. C 49.9, H 5.8, Cu 8.8.

Gef. » 49.3, » 5.7, » 8.6.

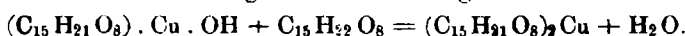
Basischer Kupferdicarboxylglutaconsäureester, (C₁₅H₂₁O₈)Cu.OH.

Diese Verbindung entsteht, neben dem neutralen Salz, namentlich dann, wenn man warme Ester- und Kupferacetat-Lösungen anwendet oder noch besser, wenn man die wässrige Lösung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters mit einem Ueberschuss von Kupferacetatlösung fällt. Von dem neutralen Kupfersalz ist sie am besten durch Methylalkohol zu trennen, in welchem sie schwer löslich ist. Sie hinterbleibt als blaugüne Masse, die annähernd die Farbe des krystallisirten Kupferacetats besitzt. Aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisirt, erscheint sie in Form kleiner blaugrüner Prismen und schmilzt bei 193—195°. In Aethylalkohol löst sie sich leichter. Die Lösung ist grün gefärbt und giebt mit Eisenchlorid violette Färbung, die bald missfarben wird.

¹⁾ Claisen erwähnt diese Verbindung auch, ohne nähere Angabe der Art der Darstellung und der Zusammensetzung. Er findet den Schmp. zu 177° (Ann. d. Chem. 297, 88).

$C_{15}H_{22}O_9Cu$. Ber. C 44.0, H 5.4, Cu 15.5.
Gef. » 44.2, » 5.5, » 15.3.

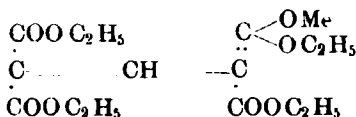
Der Beweis dafür, dass hier wirklich ein basischer Kupferdicarboxylglutaconsäureester von obiger Formel vorliegt, wurde schliesslich durch folgenden Versuch erbracht. Gleiche Moleküle basische Kupferverbindung (0.4 g) und Ester (0.35 g) wurden innig verrieben. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der blaugrün gefärbte Brei plötzlich fest und gelbgrün. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die neutrale Kupferverbindung in theoretischer Menge erhalten. Die gelbgrünen Nadeln schmolzen bei 174—175° und erhielten 8.8 pCt. Kupfer. Es war also folgende Reaction eingetreten:



Die Entstehung basischer Kupferverbindungen beobachtet man sehr oft bei der Klasse der β -Ketoverbindungen. Sie unterscheiden sich von den neutralen Kupfersalzen durch dunklere — mehr in's Blaue spielende — Farbe und geringere Löslichkeit, oft völlige Unlöslichkeit. Die Ester von geringerer Acidität scheinen mehr zur Bildung solcher Verbindungen zu neigen. Auch basische Kupferalkylate scheinen vorzukommen, namentlich bei den β -Formylverbindungen¹⁾.

Durch die Fähigkeit, mit Kupferacetat eine Kupferverbindung zu liefern, zeigt der Dicarboxylglutaconsäureester ebenso wie durch die von Conrad und Guthzeit entdeckte Eisenchloridreaction²⁾ eine auffallende Aehnlichkeit mit den β -Ketonsäureestern, für welche Claisen³⁾ eine Erklärung in dem stark acidificirenden Einfluss der Gruppe: $C(COOC_2H_5)_2$ findet, die eine ähnliche Wirkung ausübe wie der doppelt gebundene Sauerstoff.

Da es höchst wahrscheinlich ist, dass in allen beständigen Metallverbindungen das Metall an den Sauerstoff gebunden ist⁴⁾, so wird man für die Natrium-, Kupfer- und Ferri-Verbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters die Structurformel



annehmen müssen. Es fragt sich nun, ob nicht auch der freie Ester diese Structur besitzt oder mit andern Worten die Enolform darstellt,

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 291, 212.

²⁾ Ann. d. Chem. 222, 252; diese Berichte 22, 1415.

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 14—16.

⁴⁾ Die Gründe hierfür sind in einem Vortrag über Tautomerie (Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, II. Bd., 6. und 7. Heft, S. 240 ff., 244 ff.), zusammengestellt worden.

umsomehr als z. B. Guthzeit und Dressel¹⁾ die Entstehung dieser Form unter dem Einfluss erhöhter Temperatur anzunehmen geneigt sind. Aus diesen Gründen habe ich vor einiger Zeit ein Präparat des reinen Dicarboxylglutaconsäureesters an Hrn. Prof. Drude zur Untersuchung seines Verhaltens gegen elektrische Wellen gesandt. Aus der von ihm gefundenen Thatsache²⁾, dass der Ester diese Wellen absorbiert, wäre zunächst in der That auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu schliessen. Da aber der ebenfalls eingesandte Benzalmalonsäureester³⁾, der keine Gelegenheit zur Bildung einer Enolform bietet, ebenfalls absorbiert, so kann in diesen und ähnlichen Fällen aus der Absorption noch nicht mit Sicherheit auf die Hydroxylgruppe geschlossen werden. Es wäre nicht uninteressant, den Dicarboxylglutaconsäureester und Benzalmalonsäureester auch mit Hilfe der andern physikalischen Constitutionsbestimmungsmethoden (Refraction und Rotation) zu vergleichen. Vermuthlich würde man auch hier eine starke Abweichung von dem normalen Verhalten finden.

Bezüglich der Constitution wird man es beim Dicarboxylglutaconsäureester mit ähnlichen Verhältnissen zu thun haben, wie beim Acetessigester, von dem wohl anzunehmen ist, dass er aus einem im Gleichgewichtszustand befindlichen Gemenge von wenig Enol- mit viel Keto-Form besteht⁴⁾, durch Alkalien, Eisenchlorid, Kupferacetat etc. aber rasch in Metallverbindungen der Enolform übergeführt wird.

Dass der Dicarboxylglutaconsäureester sich gegen Lösungsmittel ebenfalls ganz ähnlich wie der Acetessigester verhält, konnte durch colorimetrische Versuche⁵⁾ leicht constatirt werden. So werden methylalkoholische Lösungen durch Eisenchlorid viel stärker gefärbt, als z. B. Benzollösungen.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1418.

²⁾ Diese Berichte 30, 962.

³⁾ Nähere Ausführungen bei Drude, a. a. O.

⁴⁾ Ich muss Knorr (Ann. 293, 100—101, Anm.) darin zustimmen, dass die Eisenchloridreaction des Acetessigesters noch nicht an sich die Anwesenheit der Enolform beweist. Die obige Annahme, die auch Knorr macht, gründet sich nur auf allgemeine Anschauungen über Tautomerieverhältnisse. (Vergl. in dem angeführten Vortrag über Tautomerie S. 243.)

⁵⁾ Ann. d. Chem. 291, 177; vergl. J. Traube, diese Berichte 29, 1715.