

341. G. Schroeter und Leonhard Schmitz:  
Ueber Citronensäure-Dimethylester (Citrodimethylestersäure).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. Mai 1902.)

In den beiden vorstehenden Abhandlungen von G. Schroeter und Carl Kirnberger wurde gezeigt, dass das  $\alpha$ -Anilidobrenzweineresteramid und das  $\beta$ -Anilidotricarballyldiesteramid mit überraschender Leichtigkeit unter dem Einfluss der verschiedenartigsten Reagentien Alkohol abspalten und in die entsprechenden Imide übergehen. Es liegt nahe, die abnorm leichte Abspaltung des Alkohols auf den Einfluss der Anilidogruppe in diesen Körpern zurückzuführen. Wir stellten uns daher die Aufgabe zu untersuchen, ob auch andere Gruppen eine ähnliche Wirkung haben könnten. Wir haben zunächst die der  $\beta$ -Anilidotricarballylsäure entsprechende Hydroxylverbindung, die Citronensäure, nach dieser Richtung zu untersuchen begonnen. Das Gebiet der Carboxylderivate der Citronensäure ist nur unvollkommen erforscht. Wir kennen neutrale Ester, ein Triamid und Trianilid der Citronensäure; das Trichlorid ist nicht genügend als chemisches Individuum charakterisirt. Es sind ferner beschrieben eine Citromonaminsäure und eine Citrodiaminsäure, die als Nebenproducte bei der Darstellung des Citramids auftreten. Die Mittheilungen über die sauren Ester der Citronensäure sind sehr dürftig, Citro-Monoäthyl- und -Diäthyl-Estersäure sind auf ziemlich umständlichen Wegen gewonnen worden und bilden anscheinend schwer oder nicht krystallisirbare Syrupe. Citro-Monoäthyl- und -Dimethyl-Estersäure finden sich nach einer kurzen Mittheilung von Demondesir<sup>1)</sup> in den Mutterlaugen bei der Darstellung des neutralen Esters; sie entstehen auch bei directer Einwirkung der Citronensäure auf Methylalkohol und sind mittels ihrer Calciumsalze zu trennen: Das Calciumsalz der Monoestersäure soll leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sein, während das Calciumsalz der Dimethylestersäure auch in Alkohol löslich ist. Die freien Säuren scheint Demondesir nicht dargestellt zu haben, auch finden sich l. c. für die Calciumsalze keine analytischen Belege. Hier haben wir mit unserer Untersuchung eingesetzt. Wir fanden zunächst die Angaben Demondesir's nur theilweise bestätigt; aber auf Grund systematischer Versuche, die wir hier nicht näher ausführen wollen, ergab sich, dass sich ein wohlkrystallisirter Dimethylester der Citronensäure sehr leicht und in befriedigender Ausbeute auf folgendem Wege darstellen lässt.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 33, 227.

50 g käufliche Citronensäure werden in 240 g Methylalkohol gelöst, mit 2 g Schwefelsäure versetzt und eine Stunde gekocht. Danach wird die Flüssigkeit sogleich mit Kalkwasser verdünnt und mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die von dem Niederschlage abgetrennte wässrig-alkoholische Flüssigkeit wird durch Destillation unter vermindertem Druck bei gelinder Temperatur von Methylalkohol und Wasser befreit, der Rückstand mit etwa 100 ccm Wasser digerirt und filtrirt; es bleiben übrigens hierbei meist nur noch geringe Mengen unlösliche oder schwer lösliche Substanzen zurück. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wird mit concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich die Säure bereits in wohlkrystallisirtem Zustande abscheidet. Aus 50 g Citronensäure werden gegen 40 g Rohsäure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leicht löslich; ähnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Essigester, Aceton, Chloroform; Aether nimmt die Säure nur sehr wenig auf. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man 25—30 g ganz reine, in Prismen oder Nadeln krystallisirte Säure; sie enthält ein Mol. Krystallwasser und schmilzt auch in ganz reinem Zustande unscharf unter vorherigem Erweichen bei 125—126°. Titration mit Natronlauge und Phenolphthaleïn ergibt die Monobasicität der Säure, welche der Elementaranalyse zufolge eine Citrodimethylestersäure:  $C_3H_4(OH)(COOCH_3)_2COOH + H_2O$ , ist.

1 g Sbst.: 42.3 ccm  $n_{10}^D$  - Natronlauge.

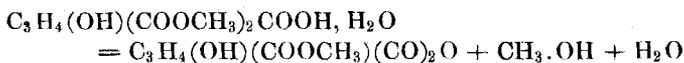
$C_8H_{12}O_7 + H_2O$ . Ber. NaOH 16.81. Gef. NaOH 16.92.

0.2581 g Sbst.: 0.3813 g  $CO_2$ , 0.1365 g  $H_2O$ . — 0.2106 g Sbst.: 0.3128 g  $CO_2$ , 0.1108 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O_7 + H_2O$ . Ber. C 40.33, H 5.87.  
Gef. » 40.29, 40.50, » 5.88, 5.84.

Die Versuche zur directen Krystallwasserbestimmung misslangen; versucht man die Substanz bei 100° zu trocknen, so entweicht neben dem Wasser eine kleine Menge eines festen Sublimats. Krystallisirt man nun die längere Zeit getrocknete Substanz aus absolutem Alkohol, reinem Essigester oder dergl. um, so erhält man wieder Krystalle der wasserhaltigen Säure. Destillirt man die Säure unter vermindertem Druck und starker Kühlung der Vorlagen, so lässt sich zunächst ein Gemisch von Wasser und Methylalkohol condensiren, dessen Zusammensetzung durch Destillation unter gewöhnlichem Druck und specifische Gewichtsbestimmung ermittelt wurde. Die Hauptmenge der Substanz geht bei 170—200° unter 16 mm Druck über und bildet ein beim Abkühlen nur theilweise erstarrendes Oel, das ein Gemisch von Citronenanhydridsäuremethylester mit anderen Substanzen zu sein scheint, indessen noch nicht genügend untersucht worden ist. Jeden-

falls ist es wahrscheinlich, dass die Säure beim Erhitzen sich zunächst ganz oder theilweise nach der Gleichung:

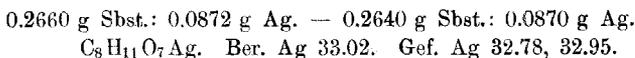


zersetzt; das Krystallwasser wird so fest zurückgehalten, dass es erst gleichzeitig mit der Abspaltung des Methylalkohols entweicht, und so lange dieser Process nicht vollendet ist, wird man aus den Trockenrückständen immer wieder eine gewisse Menge der krystallwasserhaltigen Säure zurückgewinnen können.

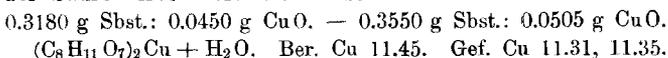
Das Calciumsalz der Säure, durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat und Eindampfen gewonnen, ist ein in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol lösliches, weisses Pulver:



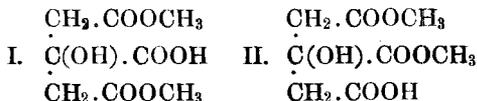
Auch die meisten anderen Salze der Citrodimethylestersäure sind in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz lässt sich aus heissem Alkohol bequem umkrystallisiren und erscheint daraus in feinen, voluminösen Blättchen:



Ziemlich schwer löslich in Wasser ist das Kupfersalz, welches aus der in der Hitze mit Kupfercarbonat neutralisirten Lösung der Säure in schönen, blauen, durchsichtigen Krystallen herauskommt und ein Mol. Krystallwasser enthält, das sich eben so wenig wie bei der Säure direct bestimmen lässt:



Die Structur der Säure kann durch zwei isomere Formeln, eine symmetrische und eine unsymmetrische, ausgedrückt werden:



Wir waren a priori geneigt, der symmetrischen Formel I den Vorzug zu geben, zumal da Hjelt<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass in dem Citrodimethylester zwei Estergruppen sehr leicht verseift werden, und anzunehmen war, dass diese beiden leicht veresterbaren und verseifbaren die beiden symmetrisch gelagerten Carboxylgruppen sein würden.

Eine Säure von der Formel I müsste sich indessen leicht zu Acetondicarbonsäureester oxydiren lassen. Hat doch kürzlich Denigès<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Citronensäure selber durch Permanganat so leicht zu Acetondicarbonsäure oxydirt wird, dass darauf eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1867 [1896].      <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] 18, 413.

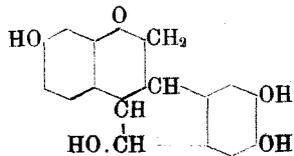
Methode zur analytischen Bestimmung der Säure aufgebaut werden kann. Die Oxydation der Citrodimethylestersäure mit der einem Sauerstoffatom entsprechenden Menge Kaliumpermanganat führte jedoch einen anderen Weg; offenbar wird ein Theil der Säure weitgehend abgebaut, während der grösste Theil unverändert bleibt, obgleich wir die Vorsicht brauchten, die Oxydationsflüssigkeit mit Aether zu schütteln, der den gebildeten Acetondicarbonsäureester sofort hätte aufnehmen und der weiteren Oxydation entziehen müssen. Wir hoffen durch das Studium der Blausäureadditionsproductes an Acetondicarbonsäureester, des Citro- $\alpha\alpha'$ -dimethylestersäurenitrils, über diese Frage weiteren Aufschluss zu erhalten. Wenn man andererseits die unsymmetrische Formel II in's Auge fasst, so ergibt sich die Folgerung, dass die so constituirte Säure racemisch sein müsste. Wir haben daher verschiedene Alkaloïdsalze der Citrodimethylestersäure dargestellt, von denen das Brucinsalz aus Wasser und Methylalkohol krystallisirbar ist und besonders aus Aethylalkohol, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist, bequem umkrystallisirt werden kann. Dieses Brucinsalz bildet zu Warzen vereinigte, feine Nadelchen, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Die Versuche zur Spaltung sind noch nicht beendet.

Das Studium der interessanten Citrodimethylestersäure wird nach verschiedenen Richtungen weiter fortgeführt.

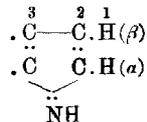
### Berichtigungen.

Jahrg. 34, Heft 17, S. 4385, 140 mm v. o. streiche: Geigy, Dr. R., Leopoldshöhe.

Jahrg. 35, Heft 9, S. 1674, 108—125 mm v. o.  
muss die Formel lauten:



Jahrg. 35, Heft 10, S. 1846, 14—80 mm v. o. muss die Formel  
lauten:



Jahrg. 35, Heft 10, S. 1866, 7—20 mm v. o.  
muss die Formel lauten:

