

derivat, das durch Auskochen mit Eisessig gereinigt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 265° .

0.0851 g Sbst.: 9 ccm N (25° , 732 mm).

$C_{28}H_{24}O_{12}N_6$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.34.

Die Untersuchung, der Reductionsproducte anderer secundärer und tertiärer Carbinole ist in Angriff genommen und wird weitergeführt.

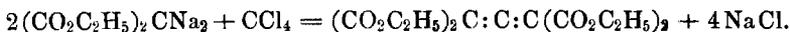
Genf, Juli 1902. Universitätslaboratorium.

481. Otto Dimroth: Ueber die Condensation von Tetrachlorkohlenstoff mit Malonsäureester und Cyanessigester.

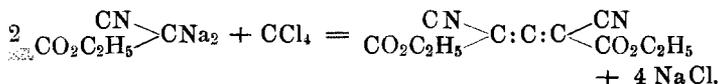
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juli 1902.)

Vor längerer Zeit theilten Zelinsky und Doroschewsky¹⁾ mit, dass durch Condensation von Dinatriummalonsäureester mit Tetrachlorkohlenstoff nach der Gleichung:



Allentetracarbonsäureester erhalten werden könne. In der Absicht, die noch sehr wenig untersuchten Allenverbindungen eingehender zu studiren, wurde versucht, Tetrachlorkohlenstoff mit Dinatriumcyanessigester in Reaction treten zu lassen. Nach Analogie der Zelinsky'schen Synthese hätte dabei Dicyanallendicarbonsäureester entstehen sollen:



Mischt man in alkoholischer Lösung Dinatriumcyanessigester mit der entsprechenden Menge Tetrachlorkohlenstoff, so tritt bei gelinder Erwärmung Reaction ein, die sich durch Braunfärbung der Lösung und durch das Auftreten nicht unerheblicher Reactionswärme bemerklich macht. Zur Vollendung wurde noch einige Zeit am Wasserbade erwärmt, hierauf die Hauptmenge des Alkohols abdestillirt und der erkaltete Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich in reichlicher Menge ein gelb gefärbtes, gut krystallisirtes Natriumsalz ab, das abgesaugt und von der anhaftenden, stark gefärbten Mutterlauge durch Auswaschen mit Wasser befreit wird. Durch Krystallisation aus heissem Wasser erhält man es in schönen, hellgelben Nadeln. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt neutral.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3374 [1894].

Die nähere Untersuchung ergab, dass hier nicht ein Derivat des Allens vorliegt, sondern nichts anderes als das Natriumsalz des

Dicyanglutaconsäureesters, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \begin{matrix} \text{CN} \\ \diagup \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \diagdown \end{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,
das von Errera ¹⁾ und gleichzeitig von Ruhemann und Browning ²⁾ aus Natriumcyanessigester und Chloroform erhalten worden war. Die Identität wurde festgestellt durch die Analyse und die Eigenschaften des Natriumsalzes. Das lufttrockne Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 120° entweichen.

0.3429 g Sbst.: 0.0419 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 0.0378 g Na₂SO₄.

C₁₁H₁₁O₄N₂Na + 2 H₂O. Ber. H₂O 12.25, Na 7.83.

Gef. » 12.22 » 7.91.

Vor allem aber sind die Umwandelungsproducte des Natriumsalzes charakteristisch. Mit kalter, verdünnter Schwefelsäure wurde daraus der freie Dicyanglutaconsäureester gebildet, der in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 181—183° erhalten wurde.

Von Errera wird der Schmelzpunkt desselben zu 178—179°, von Ruhemann und Browning zu 187—188° angegeben. Thatsächlich kann je nach der Art des Erhitzens der Schmelzpunkt sehr verschieden gefunden werden, da während und schon vor der Schmelzung Zersetzung eintritt ³⁾.

0.1657 g Sbst.: 17.1 ccm N (18.5°, 729 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂. Ber. N 11.86. Gef. N 11.51.

Die alkoholische Lösung des Dicyanglutaconsäureesters trübt sich beim Kochen unter Ausscheidung einer weissen Substanz, die als Ammoniumsalz des 2.6-Dioxyppyridin-3.5-dicarbonensäureäthylesters erkannt wurde ⁴⁾. Die Eigenschaften meines Productes stimmen durchaus mit den Angaben Errera's und Guthzeit's überein. Es verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; aus verdünnter Essigsäure lässt es sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und wird daraus in farblosen Nadeln erhalten.

0.1777 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₆N₂. Ber. C 48.53, H 5.88.

Gef. » 48.60, » 6.10.

Durch überschüssige Salzsäure wurde aus diesem Ammoniumsalz der freie Dioxyppyridindicarbonensäureester erhalten, der aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Schmp. 199° krystallisirt ⁵⁾.

¹⁾ Gaz. chim. ital. 27, II, 393 [1897]; diese Berichte 31, 1241 [1898].

²⁾ Journ. chem. Soc. 73, 280 [1897].

³⁾ Meine Schmelzpunktsbestimmung wurde so ausgeführt, dass die Substanz in ein auf 170° erwärmtes Bad gebracht und dann ziemlich langsam weiter erhitzt wurde.

⁴⁾ Errera, diese Berichte 31, 1242 [1898]; Guthzeit, ebenda 32, 779 [1899].

⁵⁾ Errera, am angegebenen Ort; Guthzeit, diese Berichte 26, 2801 [1893].

Es ist demnach mit Sicherheit festgestellt, dass aus Natriumcyanessigester mit Tetrachlorkohlenstoff dieselbe Verbindung erhalten wird wie mit Chloroform. Das vierte Chloratom wird dabei in irgend welcher Weise abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Trotzdem hier eine Nebenreaction vor sich geht, bleibt die Ausbeute bei der Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff nicht zurück hinter der schematisch glatteren Synthese mit Chloroform. Nach der Angabe Errera's erhält man aus 56.5 g Cyanessigester etwa 25 g Natriumdicyanoglutaconsäureester; ich erhielt mit Tetrachlorkohlenstoff 24 g desselben Körpers in reinem Zustand.

Da es im hohen Grade auffällig erscheinen musste, dass sich Malonsäureester bei der Condensation mit Tetrachlorkohlenstoff so ganz verschieden verhalten sollte wie der analoge Cyanessigester, war es nothwendig, die Angaben von Zelinsky und Doroschewsky einer Prüfung zu unterwerfen. Es bedarf nun nur noch eines genauen Vergleichs zwischen der Abhandlung der beiden Chemiker über die Condensation von Malonsäureester und Tetrachlorkohlenstoff und der Beschreibung, welche Conrad und Guthzeit¹⁾ von der Umsetzung mit Chloroform geben, um zu der einwandfreien Ueberzeugung zu kommen, dass in beiden Fällen ein und dasselbe Product, nämlich Dicarboxylglutaconsäureester, entsteht.

Das zunächst isolirte Reactionsproduct ist nach Zelinsky und Doroschewsky ein Natriumsalz, das sie als Additionsproduct von Natriumäthylat an Allentetracarbonsäureester von der Constitution $(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C} : \text{CNa} . \text{C}(\text{OC}_2 \text{H}_5)(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ betrachteten. Thatsächlich ist es nichts anderes als Natriumdicarboxylglutaconsäureester. Damit stimmt sowohl die Beschreibung des Salzes überein als ihre (nicht sehr genaue) Analyse:

Formel Zelinsky's: $\text{C}_{17} \text{H}_{25} \text{O}_9 \text{Na}$. Ber. C 51.51, H 6.31, Na 5.80.

Natriumdicarboxylglutaconsäureester, $\text{C}_{15} \text{H}_{21} \text{O}_8 \text{Na}$.

Ber. C 51.13, H 5.97, Na 6.53.

Gef. » 51.36, 51.65, » 6.56, 6.40, » 5.49.

Aus dem Salz entstand durch verdünnte Schwefelsäure der ölige, freie Ester, vermeintlich Aethoxypropylentetracarbonsäureester, $(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{C} : \text{CH} . \text{C}(\text{OC}_2 \text{H}_5)(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$, in Wirklichkeit aber Dicarboxylglutaconsäureester.

Aethoxypropylentetracarbonsäureester, $\text{C}_{17} \text{H}_{26} \text{O}_9$. Ber. C 54.54, H 6.95.

Dicarboxylglutaconsäureester, $\text{C}_{15} \text{H}_{22} \text{O}_8$. Ber. C 54.54, H 6.66.

Gef. » 54.39, 54.46, » 6.72, 6.73.

Der Ester giebt die für den Dicarboxylglutaconsäureester charakteristische dunkelblaue Färbung mit Eisenchlorid. Besonders be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 250 [1884].

weisend für die Natur des »Aethoxypropylentetracarbonsäureesters« ist das Verhalten beim Erhitzen¹⁾:

»Beim Versuch, den Ester im luftverdünnten Raum zu destilliren, trat bei 30 mm Druck schon bei schwachem Erwärmen eine Abspaltung von Alkohol ein, welche beendet schien, als die Temperatur langsam auf 90° gesteigert wurde. Bei weiterem Erhitzen gingen die ersten Tropfen erst bei ca. 200° über und erstarrten sofort krystallinisch. Nach Umkrystallisiren aus heissem Aether stellte die Verbindung farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 93—95° dar. Auf Grund der Analyse und des Ganges der Synthese unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es mit Allentetracarbonsäureester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, zu thun hatten.«

Das ist nun genau das Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters, der unter diesen Umständen unter Verlust von Alkohol in Aethoxycumalindicarbonsäureester übergeht²⁾, eine Substanz, die ebenfalls feine Nadelchen vom Schmp. 94° bildet. Auch die von Zelinsky und Doroschewsky mitgetheilte Analyse stimmt damit überein, dass die irrthümlich für Allentetracarbonsäureester gehaltene Verbindung Aethoxycumalindicarbonsäureester ist.

Allentetracarbonsäureester, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Ber. C 54.84, H 6.15.

Aethoxycumalindicarbonsäureester, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$.

Ber. C 54.93, H 5.63.

Gef. » 54.72, 54.74, 54.74, » 5.84, 5.76, 5.81.

Damit ist also sichergestellt, dass in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen über Cyanessigester auch der Malonsäureester mit Tetrachlorkohlenstoff kein anderes Reactionsproduct giebt als mit Chloroform.

Eine Beobachtung analoger Art hat Ruhemann³⁾ gemacht, welcher fand, dass aus Trichloressigester und Natriummalonsäureester sich ebenfalls Dicarboxylglutaconsäureester bildet unter Abspaltung der Carboxylgruppe. Methylchloroform schliesslich wirkt auf Natriummalonsäureester überhaupt nicht ein. Es scheint also, dass sich der directen synthetischen Bildung des Systems $(\text{CO}_2\text{R})_2\text{C}:\text{CH}.\text{CR}:\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$ Schwierigkeiten in den Weg stellen, und man wird zu der Annahme kommen, dass die zu erwartenden Allenderivate mit Tetrachlorkohlenstoff deshalb nicht erhalten werden können, weil das Zwischenproduct, der Chlordicarboxylglutaconsäureester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2:\text{CH}.\text{CCl}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, beziehungsweise der Chlordicyanlutaconsäureester, sich auf diesem Wege nicht zu bilden vermag.

¹⁾ Am angegebenen Orte, S. 3375.

²⁾ Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1413 [1889].

³⁾ Diese Berichte 29, 1016 [1896].