

210. Ernst Preisweck: Ueber 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbonensäure.

(Eingegangen am 26. März 1903.)

Die von E. Hjelt¹⁾ durch Einwirkung von Natriummalonester auf α -Chlorcrotonsäureester erhaltene sogenannte Aethylidenäthylyl-tricarbonensäure gewann ich bei Gelegenheit der Untersuchung der Reaction zwischen Natriummalonester und α, β -Dibrombuttersäureester. Diese beiden Componenten ergeben nämlich als erstes Product einfach α -Bromcrotonsäureester, der dann natürlich seinerseits mit Natriummalonester in derselben Weise reagirt wie der α -Chlorcrotonsäureester.

α -Bromcrotonsäureester wird am besten dargestellt durch Eintragen der alkoholischen Lösung eines Mol.-Gew. Natriumäthylat in eine alkoholische Lösung von einem Mol.-Gew. Dibrombuttersäureester. Der erhaltene α -Bromcrotonsäureester scheint mit etwas Tetrolsäureester verunreinigt zu sein; er siedet zwischen 95° und 97° bei 15 mm Druck.

$C_6H_9O_2Br$. Ber. Br 41.45. Gef. Br 40.76.

Bei der Verseifung liefert er glatt α -Bromcrotonsäure vom Schmp. $106.5^{\circ 2)}$.

Das Product der Einwirkung von Natriummalonester auf α -Brom- (oder α -Chlor-)Crotonsäureester ist nun aber durchaus nicht ein Aethylidenäthylyl-tricarbonensäureester, wie Hjelt schreibt, sondern ein Methyltrimethylentricarbonensäureester. Ein solcher Ringschluss war vorauszusehen, nachdem Conrad und Guthzeit³⁾ aus Dibrompropionsäureester und Michael⁴⁾ aus α -Bromacrylsäureester mit Hülfe von Natriummalonester denselben Trimethylentricarbonensäureester erhalten hatten. Buchner⁵⁾ nennt die Einwirkung von Natriummalonester auf zweifach gebromte Fettsäureester oder auf einfach gebromte ungesättigte Ester direct als Darstellungsmethode der Trimethylencarbonensäuren.

Der 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbonensäureester aus Natriummalonester und α -Bromcrotonsäureester siedet bei 163 — 164° unter 15 mm Druck und bildet ein farb- und geruch-loses Oel von zähflüssiger Consistenz.

$C_{13}H_{20}O_6$. Ber. C 57.35, H 7.35.

Gef. » 57.06, » 7.44.

Die Producte der Verseifung dieses Esters sind zwar schon von Hjelt beschrieben worden: alle diese Körper sind aber nun neu zu

¹⁾ Diese Berichte 17, 2833 [1884].

²⁾ Vergl. z. B. Ann. d. Chem. 248, 321 [1883].

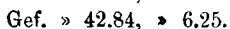
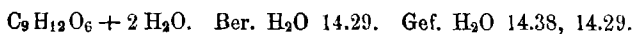
³⁾ Diese Berichte 17, 1185 [1884]. ⁴⁾ Diese Berichte 20, Ref. 140 [1887].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 284, 202 [1895].

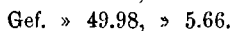
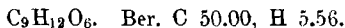
benennen; die von mir gefundenen analytischen Daten decken sich auch nicht vollkommen mit jenen Angaben.

Der zweifach saure Ester der 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbon-säure resultirt bei der Verseifung des neutralen Esters mit drei Aequivalenten alkoholischer Kalilauge, indem sich sofort ein schwer lösliches Kaliumsalz der Estersäure abscheidet.

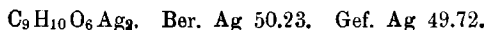
Der zweifach saure Ester krystallisirt aus Wasser in grossen Ta-feln vom Schmp. 70—71°, die zwei Molekeln Krystallwasser enthalten (nach Hjelt drei).



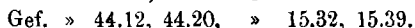
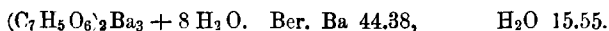
Bei 100° verliert die Substanz ihr Krystallwasser und schmilzt alsdann bei 150°.



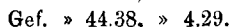
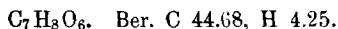
Das Silbersalz des zweifach sauren Esters bildet eine weisse amorphe Masse:



Wird der 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbon-säureester mit Baryt-hydrat verseift, so scheidet sich langsam ein in warmem Wasser schwer lösliches Baryumsalz ab, das durch Umkrystallisiren als weisses, feines Krystallpulver erhalten wird.



Aus diesem Baryumsalz resultirt die 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbon-säure, die, aus Wasser umkrystallisirt, derbe, harte Krystalle bildet, welche in heissem Wasser sehr leicht, in Aether schwerer löslich sind und einen Zersetzungspunkt von ca. 215° zeigen.



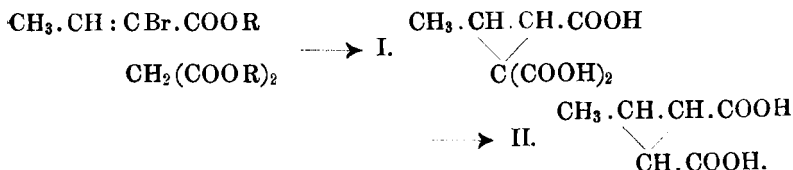
Titration: 0.1792 g verbrauchten 28.38 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge statt 28.53.

Die Säure ist gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung be-ständig. Dies beweist ihre Natur als Trimethylderivat:

Sie besitzt die Formel einer 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbon-säure (I) und ist isomer mit der 1-Methyl-trimethylen-1.2.3-tricarbon-säure von Buchner¹⁾. Bei der Destillation wird aus ihr die bisher

¹⁾ Diese Berichte 27, 878 [1894].

unbekannte 1-Methyl-trimethylen-2.3-dicarbonsäure erhalten (II), welche mit der Methylvinaconsäure von Marburg¹⁾ isomer ist.



Bei der Destillation der Tricarbonsäure geht unter Kohlendioxyd- und Wasser-Abspaltung zunächst ein hellgelbes Oel über, das als solches in Wasser unlöslich ist, sich aber beim Erwärmen plötzlich löst: zweifellos stellt dieses Oel das Anhydrid der 1-Methyl-trimethylen 2.3-dicarbonsäure dar, die ihrerseits beim Eindunsten der wässrigen Lösung zurückbleibt und aus Chloroform in undeutlichen Krystallen erhalten wird: sie zeigt den Schmp. 108°.

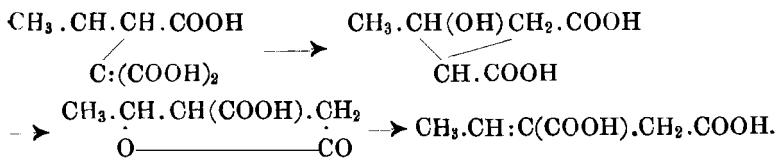
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 50.00, H 5.56.

Gef. » 49.91, » 5.54.

Titration: 0.2415 g verbrauchten 33.38 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge statt 33.54.

Die 1-Methyl-trimethylen-2.3-dicarbonsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Aether: in kaltem Chloroform ist sie ziemlich schwer löslich. Ihr directer Zusammenhang mit dem öligen Anhydrid weist ihr die *cis*-Configuration zu.

Bei einem Versuche, die isomere *trans*-Säure zu gewinnen, wurde 1-Methyl-trimethylen-2.3.3-tricarbonsäure im Rohr mit Wasser auf 210° erhitzt. Hierbei trat aber eine Spaltung des Trimethylenringes ein, und es resultirten neben einander Methylitaconsäure und Methylparaconsäure, die durch genauen Vergleich mit anderen Präparaten jener Säuren sicher identificirt wurden. Die Aufspaltung des Trimethylenringes hat also im Sinne des folgenden Schemas stattgefunden:



Basel, im März 1903. Universitätslaboratorium I.

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 116 [1897].