

558. W. Bertram: Ueber die Einwirkung von Monochlortricarballysäuremethylester auf Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Im Verlauf der von mir auf Veranlassung des Hrn. Prof. R. Anschütz ausgeführten Versuche zur Darstellung der Methylocitronensäure<sup>1)</sup> untersuchte ich die monohalogen-substituirten Tricarballysäureester nach verschiedenen Richtungen hin; unter anderem liess ich Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester auf sie wirken.

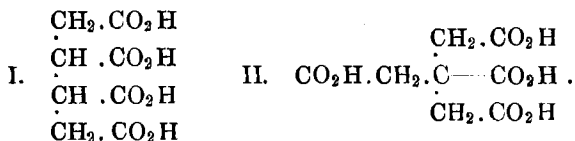
Wenn das Halogenatom in der Mitte des Moleküls steht, so sollte bei regelmässigem Verlauf der Reaction auch dort der Ersatz des Halogens durch den Rest des Malonsäure- oder Acetessigsäure-Esters erfolgen.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Theile:

I. Die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Aconitsäureester.

II. Die Umsetzung von Chlortricarballysäuremethylester mit Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester.

Entgegen meiner Erwartung, erhielt ich durch Verseifung und gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure aus dem mit Chlortricarballysäureester und Natriummalonsäureester entstandenen Pentacarbonsäureester eine schon bekannte *n*-Butantetracarbonsäure (I) an Stelle der Isobutan-tetracarbonsäure (II)



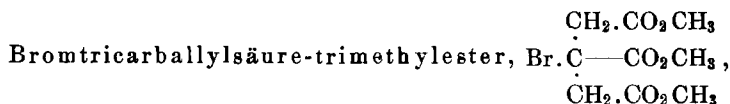
I. Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoff auf Aconitsäureester.

Der Chlortricarballysäuretrimethylester wurde bereits im Jahre 1876 von P. Hanaeus<sup>2)</sup> im hiesigen Institute durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Citronensäuretrimethylester erhalten. Den zu meinen Versuchen nöthigen Chlortricarballysäureester stellte ich nach diesem Verfahren her. Er lässt sich auch unter vermindertem Druck nicht destilliren, sondern zerfällt dabei in Chlorwasserstoff und Aconitsäureester.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 327, 228.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1749 [1876].

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Aconitsäureester gelang nicht. Wohl nahm der mit Eis gekühlte Aconitsäureester reichliche Mengen von Chlorwasserstoff auf. Allein nachdem der mit der berechneten Menge trocknen Chlorwasserstoffs versehene Aconitsäuremethylester einen Tag lang in der Kältemischung gestanden hatte, verlor er beim Evacuiren des Gefäßes allen Chlorwasserstoff. Anders verhält sich der Bromwasserstoff.



Schmp. 98—99°, entsteht beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoffgas in Aconitsäuremethylester unter Kühlung. Nach eintägigem Stehen in Kältemischung war die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Mit Aether aufgenommen, krystallisirt der Bromtricarballysäureester im Exsiccator über Paraffin und Natronkalk in langen, farblosen Nadeln. Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton. In Ligroin löst er sich durch Erwärmen und fällt beim Erkalten zunächst als Oel, dann krystallinisch aus. Bei dem Versuche, den Ester durch Destilliren unter vermindertem Druck zu reinigen, tritt schon bei gelindem Erwärmen Zersetzung in die Componenten ein.

0.1970 g Sbst.: 0.1260 g AgBr. — 0.2100 g Sbst.: 0.1336 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}_6$ . Ber. Br 26.93. Gef. Br 27.21, 26.99.

Man kann den Bromtricarballysäuremethylester auch durch längere Einwirkung einer concentrirten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Aconitsäureester herstellen.

Was die Stellung des Broms anlangt, so ist sie nicht sicher nachgewiesen, aber wahrscheinlich steht das Brom an dem mittelständigen Kohlenstoff des Allyls.

Auch Jodwasserstoff löst sich in beträchtlicher Menge in Aconitsäureester auf. Allein schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Jod, und bei der fractionirten Destillation unter stark vermindertem Druck wird zunächst das Jod in seinen charakteristischen Blättchen übersublimirt, dann destillirt neben unverändertem Aconitsäuremethylester auch Tricarballysäureester. Tricarballysäure kann man auf diesem Wege ebenfalls aus Aconitsäure erhalten.

## II. Umsetzung von Chlortricarballysäuremethylester mit Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester.

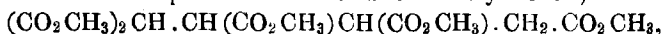
Zur Reaction diente der leicht zugängliche, aus Citronensäure-trimethylester nach Hanaeus dargestellte, rohe Chlortricarballysäure-trimethylester, der durch vorsichtiges Erhitzen unter vermindertem

Druck vom Phosphoroxychlorid soweit als möglich befreit wurde. Es wurde sowohl Natriummalonsäuremethylester als Natriummalonsäureäthylester verwendet. In beiden Fällen krystallisirten die Producte, wohl in Folge der in den synthetischen Estern enthaltenen Methylgruppen zu wohlgekennzeichneten, constant schmelzenden Körpern. Da durch Verseifen dieser Ester eine *n*-Butantetracarbonsäure entstand, die erst Bischoff<sup>1)</sup>, dann Auwers<sup>2)</sup> durch Verseifung des als dickflüssige Masse erhaltenen Anlagerungsproductes von Natriummalonsäureäthylester an Aconitsäureäthylester erhalten haben, so liegt die Annahme nahe, dass zunächst der Chlortricarballylsäureester in Aconitsäureester durch Abspaltung von Chlorwasserstoff überging und an den Aconitsäureester dann die Anlagerung von Natriummalonsäureester stattfand. Jedenfalls entsteht durch Anlagerung von Natriummalonsäureäthylester an Aconitsäuremethylester derselbe krystallisirte, weiter unten beschriebene, aus Chlortricarballylsäuremethylester erhaltene *n*-Butanpentacarbonsäurediäthyltrimethylester, wovon ich mich durch den Versuch überzeugte. Aus diesem durch directe Anlagerung in grösserem Maassstabe hergestellten Ester, welcher zunächst ebenfalls dickflüssig war, aber durch geeignete Behandlung mit stark verdünntem Alkohol fast vollständig krystallisirte, gewann ich auch die niedriger schmelzende, von Auwers<sup>3)</sup> gefundene *n*-Butantetracarbonsäure, welche meist aus den Mutterlaugen der höher schmelzenden krystallisirte.

Beide Säuren wurden ferner von Auwers<sup>4)</sup> als Verseifungsproducte des aus Fumarsäureester und Natriumäthyltricarbonsäureester entstandenen Butanpentacarbonsäureesters beobachtet, sowie von Auwers und T. V. Bredt<sup>5)</sup> aus dem mit zwei Molekülen Natriumäthyltricarbonsäureester durch Jod condensirten Butanhexacarbonsäureester erhalten, zwei Versuche, welche dazu dienen, den Charakter der Säuren als isomere normale Butantetracarbonsäuren festzustellen.

Aus den beiden *n*-Butanpentacarbonsäureestern, welche ich aus Chlortricarballylsäureester und Natriummalonsäure-Methylester und Aethylester gewann, erhielt ich durch Verseifung bisher nur die hochschmelzende *n*-Butantetracarbonsäure.

Butanpentacarbonsäure-methylester,



Schmp. 95–96°, wird erhalten durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriummalonsäuremethylester auf 1 Molekül Chlortricarballylsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2112 [1888].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 369 [1893]; 27, 1114 [1894] etc.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 307 [1891]; 26, 339 [1893]; 27, 1114 [1894] etc.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 312 [1891]; 26, 369 [1893].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 28, 882 [1895].

methylester in absolutem Aether. Die Masse erwärmt sich von selbst und wird roth. Anfangs wurde die Reaction nur durch häufiges Schütteln unterstützt, als die Masse jedoch erkaltet war, wurde sie auf dem Wasserbade gekocht, wobei sie dunkelbraunroth wurde. Nach etwa vierstündigem Kochen wurde die kochsalzhaltige Natriumverbindung abgesaugt, mit Aether gewaschen und über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet. In möglichst wenig Wasser gelöst und mit Eis gekühlt, schied sich auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure eine ölige, braune Masse ab, welche bald krystallinisch erstarrte und in der Hauptmenge das Rohproduct des Esters darstellt. Aus dem ätherischen Filtrat und dem Waschäther wurden nach Neutralisation mit Salzsäure und Entfernung des Aethers durch Destillation unter vermindertem Druck isolirt: etwas Malonsäuremethylester, Aconitester und mit diesem bei der Destillation übergegangene geringe Mengen des neuen Esters. Als der Kolbenrückstand anfang sich zu zersetzen, wurde die Destillation unterbrochen und aus diesem Rückstand durch Krystallisation mit Methylalkohol noch weitere Mengen des neuen Esters erhalten. Der Ester ist schwach sauer und krystallisirt aus Methylalkohol und Benzol in farblosen Nadeln. In Aether und Wasser löst er sich beim Erwärmen ebenfalls.

0.2265 g Sbst.: 0.5030 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O. — 0.1695 g Sbst.: 0.2970 g CO<sub>2</sub>, 0.0830 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 48.27, H 5.75.  
Gef. » 47.88, 47.78, » 5.68, 5.44.

Butanpentacarbonsäure-diäthyltrimethylester,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C)<sub>3</sub>CH.CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Die Reaction von 2 Molekülen Natriummalonsäureäthylester und 1 Molekül Chlortricarballylsäuremethylester in absolutem Aether nahm den unter dem vorhergehenden Ester beschriebenen Verlauf. Es wurde der Aether von der Reactionsmasse abdestillirt, der braune Rückstand mit der berechneten Menge Salzsäure zerlegt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Aethers vom Malonsäureäthylester durch Destillation unter vermindertem Druck befreit. Zurück blieb eine dickflüssige, braune Masse, welche, mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt, blättrige Krystalle ausfallen liess, deren Schmelzpunkt nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 57—58° lag. Der Ester ist sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Aethyl- und Methyl-Alkohol, Chloroform, Toluol und Methylal, in Wasser und Ligroin beim Erwärmen.

0.1535 g Sbst.: 0.2839 g CO<sub>2</sub>, 0.0891 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 50.80, H 6.38.  
Gef. » 51.09, » 6.44.

*n*-Butantetracarbonsäure, Schmp. 229—231° (in 30 Secunden um 1°), Schmp. 236—237° (in 15 Secunden um 1°). Durch vierstündiges Kochen von etwa 10.0 g Pentacarbonsäureester mit 15—20-procentiger Salzsäure entstand eine Säure, welche aus Wasser krystallisirt, bei langsamem Erhitzen, bei welchem der Quecksilberfaden des Thermometers während der letzten 20° in 30 Secunden um 1° stieg, bei 229—231° schmolz, während bei schnellerem Erhitzen (für 1° je 15 Secunden) der Schmelzpunkt bei 236—237° lag. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, aus Letzterem in seideglänzenden Blättchen ausfallend, in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin ist sie unlöslich. Die Verbrennung der Säure und die Analyse ihres Silbersalzes liessen sie als eine vierbasische Säure erkennen. Bei der Verseifung war also gleichzeitig, wie erwartet, eine Carboxylgruppe abgespalten worden.

0.1375 g Sbst.: 0.2100 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1190 g Sbst.: 0.1775 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 41.02, H 4.29.  
Gef. » 41.65, 40.67, » 4.10, 4.23.

Butantetracarbonsaures Silber wurde durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat und Trocknen des mit Alkohol und Aether gewaschenen Salzes bei 100° bis zur Gewichtsconstanz erhalten.

0.3310 g Sbst.: 0.2136 g Ag. — 0.1810 g Sbst.: 0.1170 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>4</sub>. Ber. Ag 65.25. Gef. Ag 64.51, 64.64.

Folgende Anhydridsäure und das Anhydrid sind mit den von Anwers gefundenen Körpern gleichfalls identisch.

Die Anhydridsäure der Butantetracarbonsäure, Schmp. 220—223° (in 30 Secunden um 1°), Schmp. 228—230° (in 15 Secunden um 1°) entstand durch Auflösen der *n*-Butantetracarbonsäure unter Erhitzen in Eisessig. Sie krystallisirte aus der eingedampften Lösung nach dem Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen.

0.0920 g Sbst.: 0.1490 g CO<sub>2</sub>, 0.0355 g H<sub>2</sub>O. — 0.1040 g Sbst.: 0.1702 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 44.44, H 3.70.  
Gef. » 44.16, 44.60, » 4.28, 4.05.

Butantetracarbonsäureanhydrid, Schmp. 168—169°, entstand nach eintägigem Erhitzen der Tetracarbonsäure mit überschüssigem Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100°. Es krystallisirt beim Erkalten in farblosen Blättchen und geht durch Wasseraufnahme leicht in die beständigere Anhydridsäure über.

$\alpha$ -Acet-*n*-Butantetracarbonsäure-äthyltrimethylester,  
 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  
 Schmp. 102°. Der Verlauf der Einwirkung von 2 Molekülen Natriumacetessigester auf 1 Mol. Chlortricarballylsäuremethylester in absolutem Aether war derselbe, wie der unter den Pentacarbonsäureestern beschriebene. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, fast schwarze Reactionsmasse wurde mit der Hälfte ihres Volumens Eisstückchen versetzt und mit der berechneten Menge Salzsäure zerlegt. Es schied sich eine bald fest werdende, braune Masse ab, welche durch Ausschütteln mit wenig Aether von beigemengtem Acetessigester befreit wurde und das neue Product darstellte. Es wurde durch Krystallisation aus Methylalkohol rein erhalten. Ein kleiner Theil des nur in geringer Ausbeute entstandenen Esters war von Aether und Acetessigester aufgenommen und wurde durch Abdestilliren der Flüssigkeiten zurückerhalten. Der Ester ist schwach sauer, in Alkalilaugen löslich und giebt mit Alkohol und Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung. In Aethyl- und Methyl-Alkohol ist er leicht löslich, schwerlöslich in Aether und Wasser. Die Verbrennung gab stimmende Werthe auf die Formel eines Körpers, der aus dem Chlortricarballylsäureester nach Ersatz des Chlors durch den Rest des Acetessigesters entstanden ist.

0.1120 g Sbst.: 0.2145 g  $\text{CO}_2$ , 0.0660 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ . Ber. C 52.02, H 6.35.

Gef. » 52.23, » 6.54.

Auch in diesem Falle war anzunehmen, dass in erster Phase der Reaction die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlortricarballylsäureester unter Bildung von Aconitsäureester vor sich ging, und in zweiter Phase sich 1 Molekül Natriumacetessigester an 1 Molekül Aconitsäureester anlagerte. Die von mir versuchte directe Anlagerung von Natriumacetessigester an Aconitsäureester hatte jedoch bislang keinen Erfolg.

Für die Constitution des Esters kommen demnach noch zwei Möglichkeiten in Frage. Es können nach den Untersuchungen von Claisen<sup>1)</sup>, Michael<sup>2)</sup> und Anderen zwei grundverschiedene Körper entstehen und zwar die häufiger vorkommende Form einer *C*-Acylverbindung, welche sauer reagirt, und eine als *O*-Acylverbindung bezeichnete neutrale Form. Der vorliegende Ester erwies sich als *C*-Acylverbindung. Die Verseifung des Esters mit Salzsäure führte zu einem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 165; 291, 25 etc.; diese Berichte 25, 1760 [1892].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 473 etc.; 45, 580 etc.; 46, 189.

nicht definirbaren Oel. Die alkoholisch-alkalische Verseifung mit der berechneten Menge Alkali zu einem sauren, krystallisirenden Körper, der aber nur in geringer Menge und noch nicht rein erhalten wurde.

Ein Versuch, den Chlortricarballylsäureester mit Natriumcyanessigester zu condensiren, führte zu keinem leicht fassbaren Reactionsproduct.

### 559. L. Bruner: Ueber Nitromethan als Lösungsmittel.

[Nach den Versuchen der HHrn. J. Kozak und G. Mariasz.]

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Die hohe Dielektricitätsconstante des Nitromethans ( $D = 56.4$ )<sup>1)</sup> machte es wünschenswerth, sein Ionisationsvermögen zu prüfen. Ich veranlasste daher die genannten Herren, einige Leitfähigkeitsmessungen mit diesem Lösungsmittel auszuführen. Die Messungen wurden nach der üblichen Kohlrausch'schen Methode mit platinirten Elektroden ausgeführt. Das Nitromethan wurde von Kahlbaum bezogen, mit Chlorcalcium getrocknet und wiederholt fractionirt. Nur der mittlere, constant siedende Antheil wurde zu den Messungen verwendet.

#### Specifische Leitfähigkeit des reinen Nitromethans.

Wegen des grossen Widerstandes des  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und seiner begrenzten Haltbarkeit in Gegenwart von Platinschwarz, ist die Bestimmung der specifischen Leitfähigkeit keine einfache, da zugleich der grösste disponible Messwiderstand 10000 Ohm betrug, weshalb das Tonminimum in eine ungünstige Lage kam. Die kleinste gefundene Leitfähigkeit ist  $k_{18^\circ} = 6.4 \times 10^{-7}$  1/Ohm, sodass jedenfalls die specifische Leitfähigkeit des Nitromethans nicht grösser als die angegebene Zahl sein kann. Da in wiederholten Messungen einander sehr naheliegende Werthe erhalten wurden, dürfte die obige Zahl nicht viel von der Wirklichkeit abweichen.

Lösungen im Nitromethan. Das Lösungsvermögen des Nitromethans ist ziemlich beschränkt. Von den untersuchten Elektrolyten sind z. B. Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Ammoniumjodid, ebenso die Chloride und Jodide der organischen Basen unlöslich. Reichlich löslich erwiesen sich Antimonchlorid, Antimonbromid, Quecksilberchlorid, Tribromessigsäure und andere organische Säuren. Mit diesen Stoffen wurden auch dann die Messungen

<sup>1)</sup> Ihring, Zeitschr. phys. Chem. 14, 286.