

481. O. Doebner und L. Segelitz: Ueber Aethyl-äpfelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 18. Juli 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Garzarolli von Thurnlackh¹⁾ hat im Jahre 1892 aus Chloral, Malonsäure und Eisessig γ -Trichlor- β -oxybuttersäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 118°), dargestellt, welche durch Erwärmen mit concentrirter Kalium- oder Baryum-Hydratlösung in Aepfelsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, übergeht. Da die Ausbeute an γ -Trichlor- β -oxybuttersäure und in Folge dessen an Aepfelsäure nach dieser Methode eine nur geringe ist, so haben wir versucht, statt des Eisessigs das von dem Einen von uns²⁾ zur Condensation der Malonsäure mit Aldehyden wiederholt mit Erfolg angewandte Pyridin zur Anwendung zu bringen. Ein Condensationsversuch, mit Malonsäure, Chloral und Pyridin ausgeführt, verlief günstig, und wir haben daher diese Methode zur Ueberführung der Aethylmalonsäure mittels Chloral und Pyridin in die noch nicht bekannte β -Aethyl-äpfelsäure verwendet.

Condensation von Aethyl-malonsäure mit Chloral
und Pyridin.

300 g der nach der Methode von Conrad³⁾ hergestellten Aethylmalonsäure vom Schmp. 111.5° wurden mit einer äquimolekularen Menge frisch bereiteten Chlorals (335 g) condensirt, indem sie bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin (600 g) etwa 7 Stunden auf dem Wasserbade an dem Rückflusskühler erhitzt wurden. Nach dieser Zeit war die lebhaft entwickelte Kohlensäure beendigt. Die Mischung wurde sodann in einer Retorte am absteigenden Kühler im Vacuum auf dem Wasserbade erwärmt und so der grössere Theil des Pyridins sowie das unveränderte Chloral entfernt. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und dadurch das noch vorhandene Pyridin an Salzsäure gebunden und die α -Aethyl- β -oxy- γ -trichlorbuttersäure in Freiheit gesetzt. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Aethers wurde die Säure als dicker, hellbrauner Syrup gewonnen. Weder Chloral noch Pyridin waren mehr nachzuweisen. Die Säure wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle auf dem Wasserbade gekocht und die filtrirte Lösung im evacuirten Exsiccator sich überlassen. Nach längerer Zeit unter Eiskühlung schieden sich glas-

¹⁾ Garzarolli von Thurnlackh, Monatsh. für Chem. 12, 556—565.

²⁾ Doebner, diese Berichte 33, 2140 [1900].

³⁾ Conrad, Ann. d. Chem. 204, 134.

glänzende Krystalle aus. Durch wiederholtes Impfen des Syrups mit den Letzteren, Abpressen auf dem Thonteller und nachheriges Umkrystallisiren aus Chloroform gelang es, die Säure rein zu erhalten.

Die α -Aethyl- β -oxy- γ -trichlorbuttersäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, krystallisirt aus Chloroform in glasglänzenden, an den Enden abgestumpften Nadeln vom Schmp. 137° . Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig in Petroläther.

0.0896 g Sbst.: 0.1001 g CO_2 , 0.0315 g H_2O . — 0.1469 g Sbst.: 0.2686 g AgCl .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3$. Ber. C 30.57, H 3.82, Cl 45.22.
 Gef. » 30.47, » 3.91, » 45.22.

Das Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3 \text{Ag}$, durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisses Pulver.

0.1310 g Sbst.: 0.0542 g AgCl .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3 \text{Ag}$. Ber. Ag 31.53. Gef. Ag 31.15.

Das Baryumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird erhalten durch Auflösen von Baryumcarbonat im Ueberschuss in der wässrigen Lösung der freien Säure und Verdunsten der wässrigen Lösung im evacuirten Exsiccator zur Trockne; es ist ein farbloses Pulver.

0.2608 g Sbst.: 0.0934 g BaSO_4 . — 0.2420 g Sbst.: 0.0130 g H_2O .
 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 21.39, H_2O 5.60.
 Gef. » 21.08, » 5.37.

Das Calciumsalz, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, wird analog dem Baryumsalz erhalten als weisses Pulver.

0.1966 g Sbst.: 0.0198 g CaO , 0.0127 g H_2O .
 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ca 7.34, H_2O 6.61.
 Gef. » 7.31, » 6.46.

Das Kupfersalz, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus der stark im Vacuum eingeeengten Lösung in blaugrünen Krystallaggregaten ab.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurde das Salz mit Natronlauge heiss gefällt und als CuO gewogen.

0.1802 g Sbst.: 0.0259 g CuO . — 0.2997 g Sbst.: 0.0098 g H_2O .
 $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3)_2 \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 11.55, H_2O 3.27.
 Gef. » 11.48, » 3.27.

Methylester der Säure, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Cl}_3) \cdot \text{CH}_3$.

Zur Darstellung des Methylesters der Trichlorsäure wurde Letztere in Methylalkohol gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Unter fortgesetztem Einleiten des Gases wurde dann die Flüssigkeit einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt und der Ester mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb der Ester als eine schwach gelb

gefärbte Krystallmasse, die zwischen Fliesspapier gepresst und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde.

Der Ester ist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; er stellt strahlenförmig gruppirte Krystalle vom Schmp. 76° dar und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol.

α -Aethyl- β -oxy- γ -trichlorbuttersäure-methylester,
 $C_7H_{11}O_3Cl_3$.

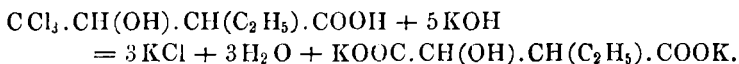
0.1031 g Sbst.: 0.1267 g CO_2 , 0.0418 g H_2O . — 0.1748 g Sbst.: 0.2999 g AgCl.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$. Ber. C 33.67, H 4.41, Cl 42.69.
 Gef. » 33.52, » 4.55, » 42.45.

C_2H_5

β -Aethyl-äpfelsäure, $HOOC.CH(OH).CH.COOH$.

Die α -Aethyl- β -oxy- γ -trichlorbuttersäure wird durch Erwärmen mit 10-procentiger Kalilauge unter Abspaltung von Chlorkalium in β -Aethyläpfelsäure übergeführt, entsprechend der Gleichung:



25 g der Trichlorsäure wurden nach und nach in eine wässrige 10-procentige Kalilauge bei einer Temperatur von 70° eingetragen und etwa 1 Stunde erwärmt; die Flüssigkeit wurde dann so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis Tropäolinpapier eben geröthet wurde, und dann im Luftbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit Aether in der Wärme ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb als Rückstand eine hellgelbe Masse von syrupöser Consistenz, die selbst durch längere Eiskühlung nicht fest wurde. Erst als sie im evacuirten Exsiccator starker Kälte ausgesetzt wurde, begann sie allmählich zu erstarren und bildete eine spröde, nahezu weisse, amorphe Masse. Die Ausbeute an reiner Säure aus 25 g der Trichlorsäure betrug 17 g, also der Theorie entsprechend.

Die β -Aethyl-äpfelsäure ist durch ihr ausserordentlich geringes Krystallisationsvermögen charakterisirt. Alle Versuche, sie in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, misslangen. Stets wurden nur blumenkohlartige Gebilde, selbst nach langer Aufbewahrung im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure, erhalten. Die β -Aethyläpfelsäure ist indess viel weniger hygroskopisch als die Äpfelsäure. Sie schmilzt bei $86 - 87^{\circ}$ unter Zersetzung und ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, auch in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther.

0.1432 g Sbst.: 0.2332 g CO_2 , 0.0824 g H_2O . — 0.1196 g Sbst.: 0.1949 g CO_2 , 0.0685 g H_2O .

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.41, 44.44, » 6.39, 6.36.

Salze der β -Aethyl-äpfelsäure¹⁾.

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, ebenso die Salze der alkalischen Erdmetalle. Dieselben wurden durch Kochen der wässrigen Lösungen der Säure mit den Carbonaten der Erdmetalle und Eindampfen der filtrirten Lösung erhalten. Das Silbersalz und Bleisalz sind schwer löslich und wurden aus der Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat beziehungsweise Silbernitrat erhalten. Das Zinksalz wurde durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Zinkcarbonat und Fällern der filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung mit absolutem Alkohol erhalten, ebenso das Kupfersalz.

Einige Salze der β -Aethyläpfelsäure lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

Silbersalz, $C_6H_8O_5Ag_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, farbloses Pulver.

0.1008 g Stbst.: 0.0106 g H_2O , 0.0515 g Ag (durch Glühen). — 0.2259 g Stbst.: 0.0239 g H_2O (Krystallwasser), 0.1540 g AgCl.

Ber. H_2O 10.69, Ag 51.31.

Gef. » 10.52, 10.58, » 51.09, 51.30.

Bleisalz, $C_6H_8O_5Pb + H_2O$, weisses Pulver, wurde in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt.

0.1268 g Stbst.: 0.0059 g H_2O , 0.0991 g $PbSO_4$. — 0.1686 g Stbst.: 0.0078 g H_2O , 0.1325 g $PbSO_4$.

Ber. H_2O 4.68, Pb 53.77.

Gef. » 4.65, 4.63, » 53.39, 53.69.

Kupfersalz, $C_6H_8O_5Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$.

0.1139 g Stbst.: 0.0122 g H_2O , 0.0358 g CaO . — 0.0633 g Stbst.: 0.0069 g H_2O , 0.0200 g CuO .

Ber. H_2O 10.77, Cu 25.38.

Gef. » 10.71, 10.90, » 25.11, 25.2.

Zinksalz, $C_6H_8O_5Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$.

0.0885 g Stbst.: 0.0096 g H_2O , 0.0284 g ZnO . — 0.0832 g Stbst.: 0.0088 g H_2O , 0.0206 g ZnO .

Ber. H_2O 10.70, Zn 25.91.

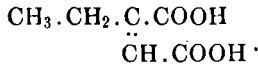
Gef. » 10.85, 10.58, » 25.78, 25.69.

¹⁾ Als diese Arbeit bereits beendet war, veröffentlichten Fr. Fichter und Max Goldhaber (diese Berichte 37, 2382 [1904]) die Mittheilung, dass sie durch Reduction des Aethyl-oxal-essigesters*) mit Aluminiumamalgam einen Aethyläpfelsäureester erhielten, der, mit Natronlauge verseift, eine Aethyläpfelsäure vom Schmp. 133—134° lieferte. Dieselbe ist jedenfalls von der von uns erhaltenen verschieden.

*) W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. 246, 337 [1888].

Umwandelung der β -Aethyl-äpfelsäure in Aethyl-maleinsäure.

Erhitzt man die β -Aethyläpfelsäure im Siedekolben, so geht bei etwa 200° ein in der gut gekühlten Vorlage sich zu einer syrupösen Flüssigkeit condensirendes Destillat über, während im Siedekolben nur ein sehr geringer verkohlter Rückstand bleibt. Beim Aufbewahren des Destillats im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform mehrfach umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Substanz, welche als eine ausgesprochene Säure sich documentirte, lag bei 100°. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und erwies sich als identisch mit der Aethyl-maleinsäure¹⁾:



Die Analyse der Aethylmaleinsäure lieferte die ihrer Zusammensetzung entsprechenden Zahlen:

0.9902 g Sbst.: 0.1651 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 50.00, H 5.56.
Gef. » 49.92, 49.89, » 5.61, 5.71.

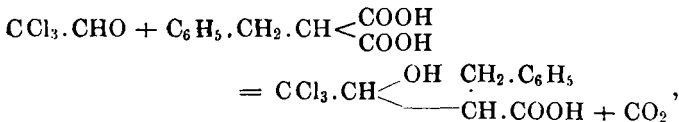
Von der isomeren Aethylfumarsäure²⁾, welche bei 193° schmilzt, ist sie durchaus verschieden.

482. O. Doebner und M. Kersten: Ueber β -Benzyl-äpfelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 18. Juli 1905; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Darstellung der β -Benzyläpfelsäure erfolgte nach dem analogen Verfahren, wie es in der vorherigen Abhandlung bezüglich der β -Aethyläpfelsäure mitgetheilt wurde, indem zuerst Chloral mit Benzylmalonsäure und Pyridin zu γ -Trichlor- β -oxy- α -benzylbuttersäure condensirt wurde nach der Gleichung:



¹⁾ Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 33.

²⁾ Bischoff, diese Berichte 24, 2018 [1891].