

**598. H. Staudinger und E. Ott:
Bemerkung zum Diäthyl-malonsäureanhydrid¹⁾.**

[Mitteilung a. d. Chem. Institut der Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

In unserer vorigen Mitteilung²⁾ wiesen wir nach, daß sich das Molekulargewicht des Dimethylmalonsäureanhydrids, entgegen Einhorn's³⁾ Angaben, der es für 12-fach molekular hält, nicht bestimmen läßt. Bei seinen Reaktionen verhält es sich wie ein monomolekularer Körper, seine physikalischen Eigenschaften dagegen lassen eher auf einen hochmolekularen Körper schließen, der sich, wie das ja vielfach bekannt ist, entpolymerisiert, wenn er in Reaktion tritt.

Unsere damals ausgesprochene Vermutung, daß beim Diäthylmalonsäureanhydrid die gleichen Verhältnisse vorliegen, hat sich nun bestätigt, nur ist dies zum Unterschied vom Dimethylmalonsäureanhydrid in einigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Äthylbromid, Nitrobenzol, etwas löslich; diese Lösungen sind aber kolloidal. Die Bildung solcher Pseudolösungen wird (auch beim Dimethylmalonsäureanhydrid) durch Anwesenheit geringer Beimengungen (Malonsäuren) stark begünstigt. Die von Einhorn bei der Molekulargewichtsbestimmung des Diäthylmalonsäureanhydrids beobachtete Gefrierpunktsdepression, die ihn zur Annahme eines 12-fach molekularen Körpers führte, rührt lediglich von einer Verunreinigung seines Präparats durch Säure her.

Das zu den Versuchen nötige Diäthylmalonsäureanhydrid wurde nach Einhorn's Angaben dargestellt, über Phosphorpentoxyd rasch getrocknet, und so als ein Produkt vom Zersetzungspunkt 85—90° erhalten. Es enthält schon weniger Diäthylmalonsäure, als ein nach Einhorn's Vorschrift über Schwefelsäure getrocknetes Präparat, wie aus folgenden Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht.

12.11 g Benzol: T₁ 4.625°.

0.1589 g Sbst.: T₂ 4.600°, T₁—T₂ 0.025°, gef. Mol.-Gew.⁴⁾ 2624.

0.3904 g Sbst.: T₃ 4.565°, T₁—T₃ 0.060°, » » 2686.

0.6811 g Sbst.: T₄ 4.514°, T₁—T₄ 0.111°, » » 2533.

¹⁾ Hr. Prof. M. M. Richter machte uns liebenswürdigerweise darauf aufmerksam, daß die in unserer vorigen Mitteilung erwähnte Dimethylmalonsäure von Conrad und Zart (Ann. d. Chem. 340, 347) schon beschrieben ist, und zwar als Körper vom Schmp. 105°. Unser Präparat behielt auch nach nochmaliger Reinigung den unscharfen Schmp. 87—90°.

²⁾ Diese Berichte 41, 2208 [1908]. ³⁾ Ann. d. Chem. 359, 150.

⁴⁾ Für das 12-fach molekulare Anhydrid berechnet sich 1826.

Die Substanz löst sich bei diesem Versuch fast völlig auf.

Extrahiert man dieses rohe Anhydrid 48 Stunden im Soxhlet mit Äther, so erhält man reines Anhydrid vom Zersetzungspunkt 95–97°.

10.93 g Benzol: T₁ 1.300°. — 0.1156 g Sbst.: T₂ 1.300°. — 0.3037 g Sbst.: T₃ 1.295°. — 0.4908 g Sbst.: T₄ 1.295°.

Bei diesem Versuch ist die Substanz nicht völlig gelöst. Auf einem Barytfilter blieben 0.16 g zurück. Aus der Mutterlauge wird mit Petroläther das gelöste Anhydrid unverändert wieder ausgefällt.

Ebenso werden bei Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol und Äthylenbromid keine oder nur sehr geringe Depressionen erhalten.