

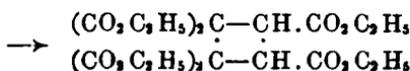
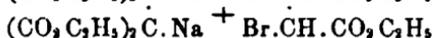
421. Yuji Shibata: Über die Synthese des Tetramethylenhexacarbonsäure-äthylesters.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Unter den Tetramethylencarbonsäuren, von denen mehrere schon von W. H. Perkin jun.¹⁾ synthetisiert worden sind, ist die 1.2.3.4-Tetracarbonsäure, welche, theoretisch betrachtet, in vier stereoisomeren Formen auftreten müßte, bis jetzt noch unbekannt.

Um der genannten Verbindung auf synthetischem Wege näher zu kommen, habe ich zunächst die Darstellung von Tetramethylen-1.1.2.2.3.4-hexacarbonsäureäthylester ausgeführt und zwar durch Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureäthylester mit Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester,



Es wurde ferner derselbe Kondensationsversuch mit Isodibrom-bernsteinsäureäthylester wiederholt, mit dem Zweck, eine mit dem obigen Hexacarbonsäureester stereomere Verbindung zu gewinnen. Dabei glaubte ich anfänglich nach der geläufigen Ansicht, daß Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure dasselbe Isomerieverhältnis, wie Wein- und Mesoweinsäure darbieten. Ich habe mich jedoch in meiner Erwartung getäuscht, denn das Kondensationsprodukt hat sich in diesem letzteren Versuch als völlig identisch mit dem zuerst gewonnenen erwiesen.

Kondensation von Dibrom-bernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester.

Der Hals eines großen Rundkolbens von ca. 2 l Inhalt wird mit zwei weiten, schräg aufwärts gerichteten Seitenröhren versehen, von denen jede einen Rückflußkühler resp. Tropftrichter trägt. Es wird ferner eine Rührvorrichtung mit Quecksilberventil an der Mündung des Kolbens angebracht.

¹⁾ Monocarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 8 [1887]; 1.1-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 12 [1887]; 1.2-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]; 1.3-Dicarbonsäure: Markownikow und Krestownikow, Ann. d. Chem. **208**, 333 [1881]; 1.1.2.2-Tetracarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]; 1.1.3.3-Tetracarbonsäure: Perkin und Haworth, Journ. Chem. Soc. **78**, 330 [1898].

2 Atomgewichte metallischen Natriums wurden nun in diesem Kolben in möglichst geringen Mengen absoluten Alkohols aufgelöst, nötigenfalls unter Erwärmung auf dem Wasserbad, und noch warm mit dem etwa fünffachen Volumen absoluten Äthers übergossen. In diese Flüssigkeit wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthan-tetracarbonsäureester, der nach der Bischoffschen¹⁾ Methode dargestellt worden war, allmählich eingetragen.

Beim kräftigen Umrühren der Lösung entstand sofort eine starke Trübung, und beim Stehen schied sich eine bedeutende Menge von Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester als feines, weißes Pulver ab.

0.3531 g Sbst.: 0.1304 g Na_2SO_4 .

$\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Ber. Na 12.53. Gef. Na 11.97.

Es wurde nun in den Kolben, unter Eiskühlung, eine absolut-ätherische Lösung von 1 Mol. Dibrom-bernsteinsäureäthylester, der nach der Gorodetzky'schen²⁾ Methode bereitet worden war, aus dem Tropftrichter hineingetropt. Das Reaktionsgemisch wurde noch weiter ein paar Stunden stark gerührt. Im Verlauf dieser Operation färbt sich die ätherische Lösung ziemlich stark gelb.

Nach dem Stehen über Nacht gab man Wasser in den Kolben hinein, um das Natriumbromid, welches sich beim Kondensationsprozeß gebildet hatte, völlig aufzulösen.

Die gelbe Ätherschicht wurde nun abgehoben und mit reinem Wasser mehrmals ausgeschüttelt, bis die ätherische Schicht farblos erschien und das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende ölige Substanz erstarrte im Vakuum über Schwefelsäure allmählich krystallinisch. Diese Masse wurde mit der Pumpe scharf abgesaugt und von anhaftendem Öl möglichst vollständig befreit. Sie wurde daan in heißem Alkohol gelöst und langsam abgekühlt. Hierbei erhielt ich ein Gemisch von zweierlei verschiedenen Krystallen — tafel- und nadelförmigen —, welche so groß waren, daß man sie mit Hilfe einer Pinzette sehr leicht von einander trennen konnte. Die kleineren Krystallfragmente, welche sich nicht mehr so herauslesen lassen, kann man nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisieren und den besagten mechanischen Trennungsprozeß beliebig oft wiederholen³⁾.

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte **17**, 2781 [1884].

²⁾ Gorodetzky, diese Berichte **21**, 1731 [1888].

³⁾ Da diese beiden Krystalle, wie man bald sieht, in ihren Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln einander sehr nahe stehen, so dürfte die gewöhnliche Trennungsmethode — fraktionierte Umkrystallisation — ohne große Mühe und Verlust an Substanzen kaum zum Ziel führen.

Die so isolierten Krystalle wurden weiter durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Die nadelförmigen Krystalle vom Schmp. 76° waren unveränderter Äthan-tetracarbonsäureäthylester, den man leicht durch die Mischprobe identifizieren konnte.

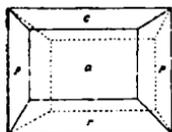
Die tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 80° und sind leicht in Benzol und Chloroform, aber schwer in kaltem Alkohol und Äther löslich. Die Analyse der Verbindung ergab, daß, wie erwartet, Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylester vorliegt.

0,1802 g Sbst.: 0,3588 g CO₂, 0,1080 g H₂O.

C₂₂H₃₂O₁₂. Ber. C 54,06, H 6,62.

Gef. » 54,30, » 6,66.

Die Ausbeute beträgt höchstens 30–35% der Theorie. Die kristallographische Untersuchung des Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylesters zeigte, daß er zum monoklinen System gehört.



Die Winkelmessung ergab:

$c \wedge a$ 48° 28'; $a \wedge r$ 67° 46'; $c \wedge r$ 63° 46'; $a \wedge p$ 67° 14'.

Hieraus berechnet:

Achsen $a:b:c = 1,565:1:1,542$, $\beta = 131° 32'$.

Also:

$a = \infty P\bar{\infty}$; $c = oP$; $p = \infty P\frac{1}{2}$; $r = P\bar{\infty}$.

Die Krystalle sind stets tafelförmig mit gut entwickelter Fläche a , welche öfters quer gestreift ist; Härte 1; Bruch uneben; keine deutliche Spaltung in irgend einer Richtung.

Das im obigen Kondensationsvorgang nebenbei gebildete Öl wurde unter 15 mm Druck fraktioniert. Zuerst ging bei 125–145° eine geringe Menge Destillat über. Dann stieg das Thermometer rasch auf ca. 180°, und das Destillat erstarrte bald zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Alle Eigenschaften dieser Substanz — Schmp. (57°), Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse — zeigten, daß sie der Dicarbin-tetracarbonsäure-äthylester, $(CO_2C_2H_5)_2C:C(CO_2C_2H_5)_2$, ist, welcher früher von Bischoff¹⁾ erhalten worden war. Die Identität wurde weiter durch Zusammenschmelzen mit dem synthetisch gewonnenen Präparat bestätigt.

Die Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureester scheint bei höherer Temperatur nicht stattzufinden. Ich habe die Versuche in einem Einschlußrohr bei 120–130° und im offenen Gefäß auf dem Wasserbad ausgeführt, aber in beiden Fällen fast ohne Erfolg.

¹⁾ Bischoff, diese Berichte 17, 2731 [1834].

Kondensation von Iso-dibrombernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Isodibrombernsteinsäure wurde nach der Methode von Michael¹⁾ durch Addition von Brom zu Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung dargestellt. Der Ester dieser Säure, der eine ölige Substanz ist, erwies sich als sehr unbeständig, so daß er nicht ohne weitgehende Zersetzung rektifiziert werden konnte.

Die Kondensation wurde in genau derselben Weise wie beim vorigen Versuch ausgeführt. Auch in diesem Falle erhielt ich ein Krystallgemisch von zwei verschiedenen Formen, welches sich nach genauerer Untersuchung als wiederum aus Äthan-tetracarbonsäureäthylester und Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylester vom Schmp. 80° bestehend erwies.

Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Hierbei ist ein Zweifel über etwaige Verunreinigung der nach Michael dargestellten Isodibrombernsteinsäure mit Dibrombernsteinsäure völlig ausgeschlossen, weil Fumarsäure, wenn sie auch möglicherweise im angewandten Maleinsäureanhydrid vorkommen könnte, doch bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addieren würde.

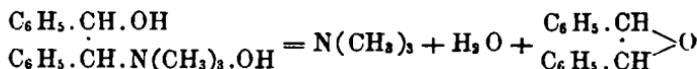
Ferner habe ich mich mit der Verseifung des Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylesters mit alkalischen Verseifungsmitteln beschäftigt. Hierbei erwies sich der Ester als sehr unbeständig gegen Alkali, indem er sich schon bei 0° weitgehend und rätselhaft zersetzte. Deshalb ist das Resultat der Verseifung bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

422. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der quartären Base des Phenyl-methyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In diesen »Berichten«²⁾ haben wir gelegentlich der vergleichenden Untersuchung von 1.2-Hydraminen eine bemerkenswerte Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde beschrieben. Die *Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins* zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung



unter Bildung von symmetrischem *Diphenyl-äthylenoxyd*.

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 292 [1895].

²⁾ Diese Berichte 43, 884 [1910].