

20. Die Oxydation von Monomethyl-malonsäure-monoäthylester und von Bernsteinsäure-monoäthylester mit Kaliumpersulfat

von Fr. Fichter und Jules Heer¹⁾.

(19. X. 35.)

1. Einleitung.

Für die Fortsetzung unserer Versuche über die Nachahmung der Elektrosynthese von *A. Crum Brown* und *J. Walker* durch Oxydation mit Kaliumpersulfat wählten wir den Methyl-malonsäure-monoäthylester und den Bernsteinsäure-monoäthylester (Bernstein-äthylestersäure) als Ausgangsprodukte. Der erste dieser sauren Ester gibt nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* bei der Elektrolyse die beiden stereoisomeren α, α' -Dimethyl-bernsteinsäuren²⁾ (fumaroid und maleinoid Form), der zweite aber liefert Adipinsäure-ester³⁾, neben Acrylsäure-ester und Propionsäure-ester. — Wenn nun bei der Oxydation des Bernsteinsäure-monoäthylesters mit Kaliumpersulfat ebenfalls Adipinsäure und Propionsäure auftraten, so ergab sich an diesem Beispiel im Gegensatz zu den bisher untersuchten die Möglichkeit, zu entscheiden, ob die Synthese der Adipinsäure durch Oxydation der Bernstein-äthylestersäure oder der Propionsäure zustande kommt. Denn von der Propionsäure wissen wir⁴⁾, dass sie durch Kaliumpersulfat am α -Kohlenstoffatom oxydiert wird, wobei nicht Adipinsäure, sondern die mit ihr isomeren α, α' -Dimethyl-bernsteinsäuren entstehen, d. h. dieselben Säuren, die sich aus dem Monomethyl-malonsäure-monoäthylester durch Oxydation mit Kaliumpersulfat bilden (s. u.).

Es sei hier daran erinnert, dass durch frühere Untersuchungen von *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*⁵⁾ über die Bildung von Adipinsäure durch Zersetzung der Succinperoxydsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ bereits bewiesen war, dass die Adipinsäure-synthese auf Oxydation beruht, während *Edwin Brunner*⁶⁾ in unserem Laboratorium ganz analog zeigen konnte, dass die durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumacetat und Kaliummonoäthylsuccinat von *W. v. Miller* und *Hans Hofer*⁷⁾ erzielte Synthese des Buttersäure-esters durch thermische Zersetzung des gemischten Peroxyds $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ nachgeahmt werden kann.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Jules Heer*, Basel 1935; vgl. *Helv.* **18**, 704, 1276 (1935).

²⁾ *A.* **274**, 42 (1893).

³⁾ *A.* **261**, 117 (1891).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *H. E. Suenderhauf*, *Helv.* **16**, 338 (1933).

⁵⁾ *Am.* **32**, 55 (1904).

⁶⁾ *Helv.* **8**, 655 (1925).

⁷⁾ *B.* **28**, 2427 (1895).

2. *Oxydation von Kalium-äthyl-monomethyl-malonat mit Kaliumpersulfat.*

Die Monomethyl-malonestersäure, aus dem Diäthylester durch vorsichtige Halbverseifung¹⁾ analog der Dimethyl-malonestersäure gewonnen, bildet ein farbloses Öl vom Sdp._{1 mm} 111°.

4,860 mg Subst.	gaben 8,645 mg CO ₂ und 3,000 mg H ₂ O	
4,951 mg Subst.	gaben 8,745 mg CO ₂ und 3,040 mg H ₂ O	
C ₆ H ₁₀ O ₄	Ber. C 49,29	H 6,90%
	Gef. „ 48,51; 48,17	„ 6,91; 6,87%

Je 14,6 g Monoäthylester (0,1 Mol) wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, auf 100 cm³ aufgefüllt, und nach Zusatz von 27 g Kaliumpersulfat (1 Mol K₂S₂O₈ auf 1 Mol KC₆H₉O₄) auf dem Wasserbad unter Rühren erwärmt. Die Kohlendioxydentwicklung setzte bald ein und verlief lebhaft; nach 30 Minuten war der Versuch beendet. Auf der Oberfläche der kaum gelbgefärbten Kaliumsulfatlösung hatten sich fast farblose Öltropfen abgeschieden, während in die Vorlage ein durch den Geruch leicht kenntliches Gemisch von Propionsäure-äthylester und Acrylsäure-äthylester übergegangen war.

Die verschiedenen Esterportionen (leicht flüchtige und schwer flüchtige Ester) wurden vereinigt und der fraktionierten Destillation, schliesslich im Vakuum unterworfen. Die niedrigeren Fraktionen, von denen *Crum Brown* und *Walker* nichts erwähnen, wurden bei Seite gelassen; unser Hauptaugenmerk war auf die synthetischen Ester gerichtet. Es konnten zwei Fraktionen unterschieden werden, vom Sdp._{16 mm} 107—108° und vom Sdp._{16 mm} 175—178°.

Die erste dieser Fraktionen ist ein Gemisch der isomeren α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester.

4,768 mg Subst.	gaben 10,260 mg CO ₂ und 3,830 mg H ₂ O	
5,217 mg Subst.	gaben 11,190 mg CO ₂ und 4,070 mg H ₂ O	
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Ber. C 59,37	H 8,97%
	Gef. „ 58,70; 58,50	„ 8,99; 8,73%

Durch Verseifung wurde ein Säuregemisch gewonnen, aus dem die schwerer lösliche hochschmelzende fumaroide α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure leicht zu isolieren war; Smp. 209° (bei raschem Erhitzen²⁾).

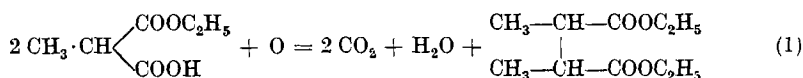
5,324 mg Subst.	gaben 9,625 mg CO ₂ und 3,240 mg H ₂ O	
5,115 mg Subst.	gaben 9,255 mg CO ₂ und 3,200 mg H ₂ O	
C ₆ H ₁₀ O ₄	Ber. C 49,29	H 6,90%
	Gef. „ 49,30; 49,35	„ 6,81; 6,99%

Angesichts der Tatsache, dass am Beispiel der Monomethyl-malonestersäure der Einwand erhoben werden kann, die α, α' -Dimethyl-bernsteinsäuren entstammen der Oxydation der Propionsäure, haben wir die Versuche hier abgebrochen. Der oben erwähnte höher siedende Ester (der Analyse nach C₁₅H₂₆O₆) ergab bei der Verseifung eine amorphe Säure und wurde darum auch nicht weiter untersucht.

¹⁾ Vgl. Helv. **18**, 1277 (1935).

²⁾ *Bone, Perkin, Soc.* **69**, 276 (1896); *Bone, Sprankling, Soc.* **75**, 857 (1899).

Die Oxydation von monomethyl-malonestersaurem Kalium mit Kaliumpersulfat lässt sich durch die Gleichung (1) darstellen,



und entspricht völlig der von *A. Crum Brown* und *J. Walker* beschriebenen Elektrosynthese. Die Ausbeute belief sich auf 2,6 g reinen synthetischen Ester aus 43,8 g Monomethyl-malonsäure-monoäthylester und erreicht somit 8,6% der Theorie; dabei ist nicht berücksichtigt, dass viel unangegriffene Monomethyl-malonsäure zurückgewonnen wurde.

3. Oxydation von Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumpersulfat.

Quant. Bestimmung der Produkte.

Die Bernstein-äthylestersäure wurde dargestellt durch Kochen von Bernsteinsäure-anhydrid mit Äthylalkohol. Aus 270 g Bernsteinsäure-anhydrid erhielten wir 23 g Bernsteinsäure-diäthylester, 303 g Bernsteinsäure-monoäthylester vom Sdp. _{15 mm} 147° und 50 g Bernsteinsäure.

In einem mit Rührer und absteigendem Kühler versehenen Dreihalskolben wurden Portionen von je 7,3 g (0,05 Mol) Bernsteinsäure-monoäthylester mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt und mit 13,5 g (0,05 Mol) Kaliumpersulfat 20 Minuten lang erwärmt. Das entweichende Kohlendioxyd wurde in Bariumhydroxyd-lösung aufgefangen, der letzte Rest wurde durch einen Luftstrom hinübergetrieben.

Die während der Oxydation entstehenden leicht flüchtigen Ester (Propionsäure-ester, Acrylsäure-ester) destillieren in die Vorlage, die höher siedenden Ester (Bernsteinsäure-ester, entstanden durch Disproportionierung des sauren Esters; Adipinsäure-ester: höher siedende Ester) schwimmen als zähe Öltropfen auf der Lösung. Diese Tropfen wurden mit Äther von der wässrigen Lösung getrennt, mit den flüchtigen Estern vereinigt und durch Schütteln mit kalter Natriumcarbonatlösung entsäuert: so gewannen wir die Gesamtmenge der Ester. Die Natriumcarbonatlösung wurde zu der mit Äther extrahierten Oxydationsflüssigkeit gegeben, und diese nach Zusatz von Kalilauge gekocht, um saure Ester zu verseifen. Darauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert und im Destillat titriert. Die Lösung wurde unter Zusatz von konz. Salzsäure eingedampft und die trockene Salzmasse mit Äther im *Soxhlet*-Apparat ausgezogen; so gewinnt man die unangegriffene Bernsteinsäure zurück.

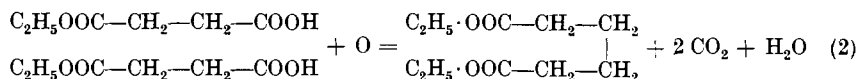
Die neutralen Ester wurden mit einem abgemessenen Volumen 2-n. KOH verseift: Gesamtsäurezahl. Dann wurde nach dem Ansäuern die Propionsäure (+ Acrylsäure) abdestilliert und im Destillat titriert. Die Differenz des Laugeverbrauchs entspricht dann der Adipinsäure; doch kommt so ein zu hohes Ergebnis heraus, weil in den schwerflüchtigen Estern noch andere Säuren stecken (siehe unten).

Wir geben hier die Mittelzahlen aus vier Parallelversuchen.

Angewandte Bernsteinsäure (in Form des Monoäthylesters)	5,911 g
Zurückgewonnene Bernsteinsäure	<u>3,024 g</u>
Verbrauchte Bernsteinsäure	<u>2,887 g</u>

Erhalten: CO ₂	1,277 g (116,8%)
Adipinsäure und höher molekulare, nicht flüchtige Säuren	0,240 g (13,4%)
Propionsäure (+ Acrylsäure)	0,993 g (54,8%)

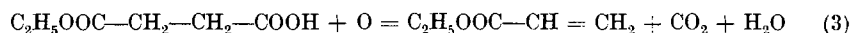
In Klammern sind die prozentualen Ausbeuten beigefügt, die sich für Adipinsäure bzw. ihren Ester nach der Gleichung (2)



berechnen; die wirkliche Ausbeute an Adipinsäure-ester ist aus den angeführten Gründen niedriger.

Für die Berechnung der Kohlendioxydausbeute diente die Annahme als Grundlage, dass im Sinne der Gleichung (2) auf 1 Mol Bernsteinsäure-monoäthylester 1 Mol Kohlendioxyd abgespalten wird; die erhaltene hohe Ausbeute beweist indes, dass noch andere Oxydationen nebenherlaufen.

Die Berechnung der Ausbeute an Propionsäure lässt sich auf Grund der allerdings eigentlich nur für Acrylsäure gültigen Gleichung (3)



durchführen; in unsern Versuchen entstand bedeutend mehr Propionsäure als Acrylsäure, wie dies übrigens auch *Boucault* bei der Elektrolyse beobachtete. Wir haben bei analogen Oxydationsversuchen stets viel mehr gesättigte Verbindungen (Kohlenwasserstoffe bzw. Ester gesättigter Säuren) erhalten als wir erwarteten¹⁾.

4. Oxydation von Kaliumäthylsuccinat mit Kaliumpersulfat. Präparative Isolierung der Produkte.

Eine Abänderung der Mengenverhältnisse von Bernstein-äthyl-estersäure, Kaliumpersulfat und Wasser ergab keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an höher siedendem Ester; es entstanden davon ca. 2,5% des Ausgangsmaterials, oder, da ja nur 48,9% der Bernsteinsäure oxydiert werden, 7,4% der theoretischen Ausbeute.

Da nach *A. Crum Brown* und *J. Walker* die Äthylestersäuren höhere Ausbeuten liefern als die Methylestersäuren²⁾, so stellten wir Versuche mit Bernsteinsäure-mono-butylester an, erhielten aber auch nur 2,35%.

Dass die Ausbeute bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat niedriger ausfällt als bei der elektrochemischen Oxydation liegt — abgesehen von der Verschiedenheit der Oxydationspotentiale — auch daran, dass die Wirkung des Persulfats sich erst in der Wärme entfaltet, wodurch die beim elektrochemischen Verfahren zurücktretenden Nebenwege der Oxydation begünstigt werden. Aber unsere Versuche sind ja nicht angestellt worden, um die Ausbeute der *Crum Brown*- und *Walker*'schen Reaktion zu verbessern, sondern um ihr Wesen als Oxydation zu ergründen.

Nach Verarbeitung von 300 g Bernsteinsäure-monoäthylester erhielten wir in einem Versuch 29,48 g leicht flüchtige Ester vom Sdp. 96—97° und 6,41 g höher (über 100° im Vakuum) siedende Ester; in einem zweiten Versuche lieferte dieselbe Menge Ausgangs-

¹⁾ Vgl. auch *Helv.* **18**, 449, Fussnote 1 (1935).

²⁾ *A.* **261**, 119 (1891).

material 28,89 g leicht flüchtige Ester und 7,38 g höhersiedende Ester.

Neben den Estern erhält man bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse, wie oben geschildert, auch Säuren; um diese teilweise krystallisierten, teilweise zähflüssigen Gemische, die viel Bernsteinsäure enthalten, zu trennen, wurden sie verestert und wie die oben erhaltenen Ester der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

A. Niedrig siedende Ester; der Sdp. 96—97° sowohl als der Geruch entspricht dem eines Gemisches von viel Propionsäure-äthylester und wenig Acrylsäure-ester (Sdp. 101°).

Das durch Verseifung erhaltene Säuregemisch siedete bei 140° (760 mm), was ebenso gut auf Propionsäure als auf Acrylsäure stimmt. Die Säuren addierten in Tetrachlorkohlenstofflösung Brom; beim Abdunsten der leichter flüchtigen Anteile im Vakuum-exsikkator über Kaliumhydroxyd blieb aber nur wenig eines krystallisierten Säure-dibromids zurück, woraus der Schluss gezogen werden muss, dass Acrylsäure nur in untergeordneter Menge entsteht.

B. Fraktion vom Sdp. _{14 mm} 123—125°.

3,985 mg Subst.	gaben	8,725 mg CO ₂	und	3,190 mg H ₂ O
4,580 mg Subst.	gaben	10,020 mg CO ₂	und	3,680 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₈ O ₄	Ber. C	59,37	H	8,97%
	Gef. „	59,68; 59,66	„	8,95; 8,98%

Es liegt demnach Adipinsäure-diäthylester vor; Sdp. _{14 mm} 130°, *Bouveault*¹⁾.

Durch Verseifung entstand Adipinsäure, Smp. 149°, nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und dann aus Wasser.

4,387 mg Subst.	gaben	7,905 mg CO ₂	und	2,700 mg H ₂ O	(0,010 mg Rückstand)
5,122 mg Subst.	gaben	9,250 mg CO ₂	und	3,150 mg H ₂ O	(0,096 mg Rückstand)
C ₆ H ₁₀ O ₄	Ber. C	49,29	H	6,90%	
	Gef. „	49,25; 49,31	„	6,90; 6,89%	

C. Auf den Adipinsäure-diäthylester folgten höher siedende Fraktionen, die sich namentlich in dem Estergemisch fanden, das aus dem Säuregemisch durch wiederholte Veresterung mit absolutem Äthylalkohol und Schwefelsäure gewonnen war; beim Destillieren zeigte sich nach dem Übergehen des Bernsteinsäure-esters und des Adipinsäure-esters ein starker Temperatursprung, und es folgte nun ein Ester vom Sdp. _{0,08 mm} 128—130°, der vielleicht dem von *Bouveault* bei der Elektrolyse gefundenen hochsiedenden Ester C₁₃H₂₆O₆ entspricht, Sdp. _{10 mm} 195—205°. Wir fanden indes eine andere Zusammensetzung, nämlich C₁₃H₂₂O₆.

4,811 mg Subst.	gaben	10,020 mg CO ₂	und	3,380 mg H ₂ O
5,110 mg Subst.	gaben	10,675 mg CO ₂	und	3,620 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₂₂ O ₆	Ber. C	56,90	H	8,09%
	Gef. „	56,79; 56,96	„	7,86; 7,93%

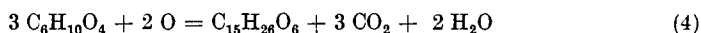
Die aus dem Ester gewonnene Säure krystallisierte nicht.

Die Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Esterfraktionen bereitete grosse Schwierigkeiten, weil bei jeder Destillation Zersetzung eintrat und ein brauner Rückstand hinterblieb. Darum ist auch die Ausbeute an reinem Adipinsäure-ester und an reiner Adipinsäure recht klein.

¹⁾ Bl. [3] 29, 1045 (1903).

5. Besprechung der Ergebnisse.

Wir haben nachgewiesen, dass die Kaliumsalze des Monomethylmalonsäure-monoäthylesters und des Bernsteinsäure-monoäthylesters bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in ganz ähnlicher Weise reagieren wie bei der Elektrolyse nach *A. Crum Brown* und *J. Walker*, indem neben Propionsäure- und Acrylsäure-ester aus der erstgenannten Estersäure α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester, aus der zweitgenannten Adipinsäure-diäthylester entsteht. Diese Elektrosynthese ist also im Sinne der Gleichungen (1) und (2) als eine Oxydation aufzufassen. Die wichtige Nachprüfung der Elektrosynthese der Adipinsäure durch *Bouveault*¹⁾ stützt unsere Auffassung aufs Beste, denn er erhielt auf elektrolytischem Wege, wie wir, neben wenig Acrylsäure-ester viel Propionsäure-ester, dann Adipinsäure-ester und einen höher siedenden Ester, dem er die Formel $C_{15}H_{26}O_6$ zuteilte, und dessen Bildung ebenfalls als Oxydationsvorgang aufzufassen ist, nach



unter Steigerung des Mengenverhältnisses von Sauerstoff zum Bernsteinsäure-monoäthylester²⁾.

Den von *Bouveault* ausserdem isolierten β -Oxypropionsäure-äthylester, Sdp. 187°, dessen Bildung der elektrochemischen Alkoholsynthese von *Hofer* und *Moest* entspricht, haben wir nicht gefunden.

Die Ester der beiden α, α' -Dimethyl-bernsteinsäuren sieden niedriger als der Adipinsäure-ester; der Diäthylester der fumaroiden Säure bei 219,5°, der Diäthylester der maleinoiden Säure bei 221 bis 222° gegenüber Sdp. 245° des Diäthylesters der Adipinsäure.

Eine jenen Estern entsprechende Fraktion erhielten wir bei der Oxydation der Monomethyl-malonäthylestersäure, nicht aber bei der Oxydation der Bernstein-äthylestersäure; damit ist, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, der Beweis erbracht, dass die Oxydation durch das Persulfat am sauren Ester der zweibasischen Säure einhakt, und nicht an der einbasischen Propionsäure oder ihrem Ester.

Die Ausbeuten an zweibasischen synthetischen Säuren sind beim Persulfatverfahren durchweg schlechter als beim elektrochemischen, und nehmen mit steigendem Molekulargewicht des Ausgangsmaterials ab. Versuche zur Oxydation von Sebacin-äthylestersäure mit Kaliumpersulfat haben bis jetzt keine nennenswerte Ausbeute am erwarteten Dekahexan- α, π -dicarbonsäure-ester gebracht.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie. Oktober 1935.

¹⁾ Bl. [3] 29, 1043 (1903).

²⁾ Für die Formel $C_{13}H_{22}O_6$ lautet die Gleichung

