

143. Die Reaktion von Succinylchlorid mit Natrium-malonester II

(2. Mitteilung über Ketonsäuren, Enol-lactone und Ringketone¹⁾)

von Paul Ruggli und Arthur Maeder.

(28. VI. 43.)

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung von Succinylchlorid mit Natrium-malonester (2 Mol) als Hauptprodukt, d. h. mit etwa 45 % Ausbeute nicht der (hypothetische) „Succinyl-malonester“ (I) entsteht, sondern das isomere Enol-lacton, der 2-Butanoliden-malonester (II).



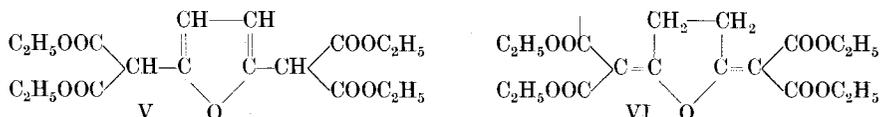
Wir haben uns nun bemüht, auch den öligen Rest der Reaktionsmasse, der etwa 55 % ausmacht, nach Möglichkeit aufzuklären, um zu prüfen, ob überhaupt wahre β -Diketone entstanden sind. Als Trennungsmethoden dienten die Destillation im Hochvakuum, Tiefkühlung, Ausschütteln unter vorsichtiger Behandlung mit Reagentien wie Ammoniak, Kupfer- und Quecksilberacetat. Infolge der Ähnlichkeit im Charakter der vorhandenen Substanzen war die Trennung schwierig.

Da die Reaktion mit zwei Mol Natrium-malonester ausgeführt wird, besteht etwa die Hälfte des „Restöles“ aus unverändertem Malonester, der im Hochvakuum entfernt wird. Die andere Hälfte besteht aus krystallisierten Substanzen, von denen einige bereits in der vorigen Mitteilung mit den zu ihrer präparativen Darstellung geeigneten Methoden beschrieben wurden. Gefunden wurden im Restöl weitere Mengen 2-Butanoliden-malonester (II) und sein hydrolytisches Spaltprodukt, der Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (III). Ferner ist durch Reaktion des Butanoliden-malonesters (II) mit weiterem Natrium-malonester eine kleine Menge Succinyl-di-malonester (IV) entstanden. Die Menge dieser sekundären Produkte hängt natürlich von der genauen Wägung der Ausgangsmaterialien ab, doch entstehen sie auch bei richtigem stöchiometrischem Verhältnis infolge einer Streuung, da das eintropfende Succinylchlorid, wenigstens am Anfang, einen grossen Überschuss an Natrium-malonester vorfindet.



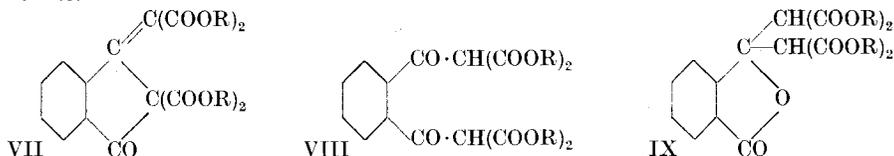
¹⁾ 1. Mitteilung voranstehend.

Als neues Produkt wurde der 2,5-Furylen-di-malonester gefunden, den man als echtes Furanderivat im Sinne der Formel V oder als Derivat eines Tetrahydrofurans mit exocyclischen Doppelbindungen (VI) formulieren kann¹⁾.



Diese Substanz ist — namentlich in Formel VI — als Enolanhydrid (Pseudosäure-anhydrid) des Succinyl-dimalonesters (IV, Di-enol-Form) zu betrachten, konnte aber aus diesem nicht durch Wasser abspaltende Agentien (etwa durch wasserfreies Natriumacetat in Benzol oder durch Einwirkung von Acetanhydrid auf die Dinatriumverbindung von IV) dargestellt werden, weil der Succinyl-di-malonester (IV) äusserst leicht in 2-Butanoliden-malonester (II) und Malonester zerfällt, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben wurde. Diesem Umstand ist auch die geringe Ausbeute an Furanderivat (V bzw. VI) zuzuschreiben.

J. Wislicenus²⁾ hatte die unserem Furanderivat analoge Substanz aus Phtalylchlorid und Natrium-malonester in Händen, gab ihr aber die unsymmetrische Formel VII, weil nach dem damaligen Stande eine Entscheidung schwer zu treffen war. Jedenfalls halten wir auf Grund der Reaktionen seinen „Phtaloxyl-dimalonester“ für völlig analog unserem Furanderivat (V, VI), obwohl er infolge der grösseren Starrheit des aromatischen Restes stabiler zu sein scheint. Wislicenus konnte den Phtalyl-di-malonester (VIII bzw. IX) (als Di-natriumverbindung) mit Acetanhydrid „teilweise“ in Phtaloxyl-dimalonester (VII) überführen und hielt ersteren daher für teilweise symmetrisch (VIII), teilweise unsymmetrisch (IX) gebaut. Wir glauben eher, dass auch bei seinem Phtalyl-dimalonester die reine symmetrische Form (VIII) vorlag, die teils anhydriert, teils gespalten wurde, während bei unserem aliphatischen Beispiel bisher nur die Spaltung beobachtet werden konnte.



Das prächtig krystallisierende Furanderivat (V bzw. VI) gibt — ähnlich dem Phtalylprodukt von Wislicenus — mit Alkalien eine Gelbfärbung und orangegelbe Salze, die auch in krystallisierter Form fassbar sind. Über die Struktur dieser Salze, die aus dem Furanderivat nur durch Anlagerung oder Aufspaltung zu erklären sind, können wir noch nichts genaueres aussagen, da wir das Furanderivat nur als Nebenprodukt in Händen hatten.

¹⁾ Natürlich ist daneben noch eine Formel mit endo- und exocyclischer Doppelbindung möglich. Auf eine weitere unsymmetrische, von J. Wislicenus beim Phtalyl-derivat gebrauchte Formel kommen wir noch zurück.

²⁾ A. 242, 23 (1887).

Farbreaktionen bei der Umsetzung von Succinylchlorid mit Natrium-malonester.

Wie in der vorigen Arbeit bereits angedeutet, treten namentlich gegen Ende der Reaktion mehr oder weniger tiefe Färbungen¹⁾ bei den ausgeschiedenen Natriumverbindungen auf, die je nach Alkalinität von Rot über Dunkelviolett bis zum grünstichigen Schwarz variieren und bei der Aufarbeitung durch Neutralisieren und Ausäthern zunächst als rotbraune Färbung in das Öl übergehen. Bei geringem Überschuss an Mineralsäure ist die Färbung gelb. Versetzt man ein solches Öl mit wenig Ammoniak, Amin, Natriumhydrogencarbonat oder verdünnten Alkalien, so entstehen (sogar mit Diphenylamin) indikatorartige dunkelviolette Färbungen, die durch Säurezusatz wieder verschwinden. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, dass das an sich farblose Furanderivat (V) zunächst in Form einer grünstichig schwarzen Schmiere abgeschieden wird, die auf Zusatz von wässrigem Alkohol farblose Krystalle aus rein blauer Mutterlauge liefert.

Diese Farberscheinungen sind mit dem reinen Succinyl-dimalonester (IV) nicht erreichbar; über eventl. tiefer gehende Umwandlungen des Furanderivates (V) durch Alkalien können wir noch nichts bestimmtes sagen. Die violetten, blauen und grünen Färbungen treten jedoch immer auf, wenn schwache Basen auf den 2-Butanoliden-malonester (II) in organischen Medien einwirken. Wir vermuten, dass sie auf Umlagerung in das entsprechende C-Acylderivate d. h. den wahren Succinyl-malonester (I) beruhen²⁾, der dann ein Mono- und Di-enol bilden kann, worauf *J. Scheiber* und *G. Lungwitz* in anderm Zusammenhang bereits hinwiesen³⁾. In der Tat haben wir zweimal durch Ausschütteln des Restöles mit Sodalösung kleine Mengen einer isomeren Substanz vom Smp. 109° isoliert, in der nach der Analyse möglicherweise der Succinyl-malonester (I) vorliegen könnte. Die Substanz gibt mit Alkalien oder organischen Basen gelbe Lösungen und mit Phenylhydrazin Bernsteinsäurebis-phenylhydrazid. Leider standen mangels Reproduzierbarkeit nur 0,5 g zur Verfügung, so dass wir der Formel I für diesen Körper sehr skeptisch gegenüberstehen, namentlich mit Rücksicht auf die unten beschriebenen Farbreaktionen.

Überhaupt sind Verbindungen mit vier Carbonylen an demselben Kohlenstoffatom in der Literatur umstritten. Wir kennen als Beispiele nur Acetyl-methan-tricarbonsäure-ester und Methan-tetra-carbonsäure-ester⁴⁾; *L. Claisen* hat seinerzeit⁵⁾ die Existenz solcher

¹⁾ Diese Färbungen wurden von *F. Reuber* kurz erwähnt, von andern Autoren nicht beobachtet, vermutlich weil die letzteren alsbald auf schwach saure Reaktion einstellten.

²⁾ Über Entstehung von C-Acyl aus O-Acyl durch Kaliumcarbonat vgl. *L. Bouveault* und *A. Bongert*, Bl. [3] **27**, 1162 (1902).

³⁾ B. **44**, 2422 (1911) Anm., bzw. Diss. *P. Lungwitz*, Leipzig 1910.

⁴⁾ *R. Scholl* und *W. Egerer*, A. **397**, 361 (1913); Diskussion der Formel namentlich bei *K. von Auwers* und *E. Auffenberg*, B. **51**, 1095 (1918).

⁵⁾ A. **277**, 198 (1893); **291**, 102, 109—110 (1896).

Verbindungen — wenigstens bei kompakten Tetraketonen — bestritten. Auch der sogenannte Diacetyl-malonester, der zu diesem „kompakten“ Tetraketonen gehören würde, ist zweifellos ein offenes Semi-pseudosäure-anhydrid (O-Acylderivat). *K. v. Auwers* und *E. Auffenberg*¹⁾ haben dies aus physikalischen Eigenschaften geschlossen; auch wir sind davon überzeugt auf Grund der Reaktionen, die mit denen des 2-Butanoliden-malonesters (II) übereinstimmen.

Es wäre heutzutage nicht mehr statthaft, aus der Struktur von Umsetzungsprodukten auch Schlüsse auf die symmetrische oder unsymmetrische Formel des Succinylchlorids zu ziehen. Diese Frage, welche von *E. Ott* für andere Dicarbonsäurechloride gelöst wurde, führte beim Succinylchlorid auch in neueren Arbeiten zu nicht ganz einheitlichen Ergebnissen.

K. v. Auwers und *M. Schmidt*²⁾ schliessen aus der Refraktion, *Fr. Garner* und *S. Sugden*³⁾ aus dem Parachor auf symmetrische Struktur. *A. Kirrmann* und *Ch. Prevost*⁴⁾ nehmen beide Formen an. *V. N. Thatte* und *M. S. Joglekar*⁵⁾ schliessen aus dem Raman-Spektrum auf das Überwiegen der symmetrischen Form.

Reiner 2-Butanoliden-malonester (II) gibt mit kaltem alcoholischem Kaliumacetat eine vorübergehend dunkelblaue, dann eine stundenlang haltbare dunkelgrüne Färbung. Wir benutzen diese charakteristische Farbreaktion zu seinem Nachweis, vor allem um ihn von dem sehr ähnlichen Succinyl-di-malonester (IV) zu unterscheiden, der unter diesen Bedingungen keine Färbung gibt.

Eine Reaktionsmasse mit typischen Indikatoreigenschaften erhält man am besten durch Einwirkung von 1 Mol Succinylchlorid auf drei Mol Natrium-malonester oder — vereinfacht — durch Einwirkung von 1 Mol 2-Butanoliden-malonester (II) auf 1 Mol Natrium-malonester in absolutem Äther. Namentlich in letzterem Fall entsteht ein prachtvoll dunkelblauer Bodensatz, aus dem sich nach Zerlegen mit Eis bei stufenweisem Neutralisieren mit Essigsäure fast alle Farben des Spektrums (vgl. exp. Teil) in Äther überführen lassen, bis bei völliger Neutralisation sich der Succinyl-di-malonester (IV) abzuschcheiden beginnt. Wir halten es für wahrscheinlich, dass die Farbreaktionen dem wahren Succinyl-malonester (I) zuzuschreiben sind, der zwar recht labil sein dürfte, aber gerade durch seine Umwandlungsformen Anlass zur Tautomerie bzw. Mesomerie gibt, wie sie an andern Beispielen von *G. Schwarzenbach*⁶⁾ beobachtet wurden.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

1) B. **50**, 929 (1917).

2) B. **46**, 457 (1913).

3) Soc. **1927**, 2877.

4) Bl. [4] **53**, 253 (1933).

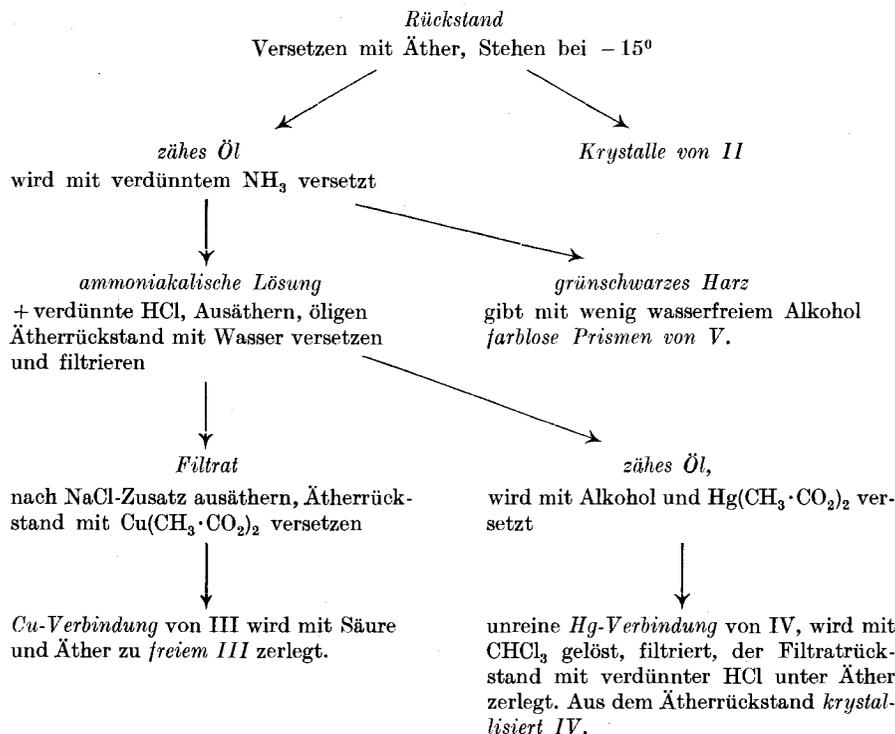
5) C. **1937**, II, 1352, 3736.

6) Helv. **20**, 627 (1937); **25**, 1636 (1942); Z. El. Ch. **47**, 40 (1941). Wir möchten in diesem Zusammenhang auch auf die Farbreaktionen der Angelica-Lactone hinweisen, die als Isomere des Cyclopentan-dions dem von uns diskutierten System nahe stehen.

Experimenteller Teil.

Trennungsgang.

Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf 2 Mol Natriummalonester verbleibt bei der Aufarbeitung nach Krystallisation des 2-Butanoliden-malonesters etwa die Hälfte der Ausbeute als „Restöl“, das nach dem Abdestillieren des Malonesters im Hochvakuum einen zähflüssigen Rückstand ¹⁾ hinterlässt. Eine einfache Trennung über die Kupferverbindungen ist nicht möglich, da sowohl die Verbindungen III und IV wie auch die durch Spaltung immer entstehende Bernsteinsäure Kupfersalze geben, die zumal bei den erstgenannten Substanzen in unreinem Zustand schmierig und zersetzlich sind. Der Trennungsgang muss an den Stellen, wo Wasser oder Ammoniak verwendet wird, rasch durchgeführt werden; er lässt sich durch folgendes kurzes Schema wiedergeben.



¹⁾ Aus diesem Rückstand liess sich mit Phenylhydrazin-acetat das in der vorigen Arbeit beschriebene Di-pyrazolon (vgl. dort Formel XXV) nicht erhalten. Der Rückstand besteht also nicht einfach aus Succinyl-di-malonester, was schon von R. Willstätter und A. Pfannenstiel entgegen früheren Angaben erwähnt wurde; A. 422, 2 (1920). Der Succinyl-di-malonester wäre übrigens für die Cocainsynthese nicht brauchbar gewesen, da er zu leicht zerfällt.

Isolierung der Bestandteile.

Aus einem Ansatz, wie er in der vorigen Mitteilung beschrieben wurde, hinterlässt der nicht krystallisierende Anteil nach Abdestillieren des Malonesters im Hochvakuum einen zähflüssigen Rückstand (18 g), der nach Zusatz von 10 cm³ trockenem Äther und Stehen bei -15° noch 3,5 g Butanoliden-malonester (II) abscheidet.

Der verdampfte Äther hinterlässt ein zähes Öl (15 g), das mit 80 cm³ eiskaltem 2-n. Ammoniak rasch durchgeschüttelt wird, wobei nur eine kleine Menge grünstichig schwarzes Harz zurückbleibt. Dieses wird rasch abgeschöpft und in wenig Alkohol mit dunkelgrüner Farbe gelöst, worauf nach Zutropfen von etwas Wasser unter Farbumschlag nach Dunkelblau der farblose 2,5-Furylen-di-malonester (V bzw. VI) krystallisiert; Ausbente 0,7 g. Er wird weiter unten beschrieben.

Die ammoniakalische Lösung wird sogleich mit Eis und 2-n. Salzsäure angesäuert und unter Sättigen mit Kochsalz viermal ausgeäthert (insgesamt 150 cm³ Äther). Nach Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers hinterbleiben 8 g rotbraunes Öl, das aus ziemlich viel Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (III), etwas Succinyl-di-malonester (IV) und wenig Malonester besteht, welch letzterer von einer inzwischen erfolgten Spaltung der Substanz II bzw. III herrührt.

Das Öl (8 g) wird mit 40 cm³ Wasser kräftig durchgeschüttelt und nach kurzem Stehen durch ein feuchtes Filter filtriert. Auf dem Filter verbleiben 2,5 g Öl (wässriges Filtrat A siehe unten), das in 10 cm³ Alkohol gelöst und mit konz. wässriger Quecksilber(II)-acetat-Lösung gefällt wird. Der schmutzig weisse pulvrige Niederschlag wird nach Absaugen und Trocknen (bei Zimmertemperatur) in 5 cm³ Chloroform gelöst, wodurch eine kleine Menge der unlöslichen Quecksilberverbindungen von Bernsteinsäure und Substanz III abgetrennt werden. Die Chloroformlösung hinterlässt beim Verdunsten ein Öl, das zu einer amorphen Masse (2,6 g) erstarrt. Diese besteht aus der Quecksilberverbindung des Succinyl-di-malonesters und wird durch Schütteln mit 10 cm³ 2-n. Salzsäure unter Äther zerlegt. Der getrocknete Äther hinterlässt 1,6 g zähes Öl, das in wenig warmem 60-proz. Alkohol gelöst wird. Beim Stehen über Nacht krystallisieren 0,8 g zarte Nadeln von freiem Succinyl-di-malonester (IV).

Das oben erwähnte wässrige Filtrat A muss sehr rasch verarbeitet werden, damit der vorhandene Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (III) nicht in Bernsteinsäure und Malonester zerfällt. Man sättigt mit Kochsalz und schüttelt dreimal mit je 20 cm³ Äther aus. Der Destillationsrückstand der getrockneten Ätherlösungen bildet ein zähes Öl (etwa 3,7 g), das durch Schütteln mit 60 cm³

konz. wässriger Kupferacetatlösung in die hell blaugrüne pulverige Kupferverbindung des Butanon-tricarbonsäure-diäthylesters (III) verwandelt wird; Ausbeute 4 g. Sie muss schnell abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Scheidetrichter in 2-n. wässrigem Ammoniak gelöst werden. Nach Zusatz von Eis überschichtet man mit Äther und säuert unter öfterm Durchschütteln allmählich mit 20-proz. Schwefelsäure an. Der getrocknete Äther hinterlässt 3 g zähflüssigen Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (III), der nicht destillierbar ist, aber nach Umsatz mit Semicarbazid als Kaliumsalz der 1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure identifiziert werden kann¹⁾.

2,5-Furylen-dimalonsäure-diäthylester (V bzw. VI)

Der Ester (V bzw. VI) krystallisiert in schönen farblosen rhombischen Prismen vom Smp. 82—83°, die im Gegensatz zu 2-Butanoliden-malonester (II) und Succinyl-di-malonester (IV) in Äther sehr leicht löslich sind. Ferner ist die Substanz leicht löslich in Essigester oder warmem Alkohol, ziemlich in kaltem Alkohol und unlöslich in Petroläther oder Wasser.

3,642 mg Subst. gaben 7,520 mg CO₂ und 2,000 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₄ O ₉	Ber. C 56,24	H 6,29%
	Gef. „ 56,35	„ 6,15%

Da dieser Körper gegen kalte Sodalösung einige Zeit beständig ist (3—4 Stunden), so kann man unter Verzicht auf eine weitere Abtrennung von 2-Butanoliden-malonester (II) den Ester (V bzw. VI) auch direkt aus dem Restöl in folgender Weise abscheiden.

Aus einem Ansatz, wie er in der vorigen Mitteilung beschrieben wurde, werden die nach Abdestillieren des überschüssigen Malonesters im Hochvakuum verbleibenden 18 g zähflüssiger Rückstand in Äther aufgenommen und im Scheidetrichter portionenweise mit eiskalter gesättigter Sodalösung (insgesamt etwa 200 cm³) durch kräftiges Schütteln erschöpfend extrahiert. Die Alkalinität der Sodalösung bewirkt in der wässrigen Schicht anfänglich eine dunkelrot-braune, in der ätherischen Schicht eine dunkelviolette Färbung, so dass die Trennung mangels Sichtbarkeit der Grenze erschwert wird; man achtet am besten auf die verengte Stelle (eventl. Hilfslicht), wo die wässrige Schicht auch anfangs heller als die ätherische erscheint. Nach beendetem Ausschütteln wäscht man mit etwas verdünnter Schwefelsäure, trocknet die Ätherlösung und verdampft auf dem Wasserbad, worauf nach Erkalten und Stehen über Nacht aus dem verbliebenen Öl 1,2 g noch mit wenig 2-Butanoliden-malonester (II) verunreinigter 2,5-Furylen-dimalonester (V bzw. VI) krystallisieren. Durch 2—3 maliges Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol erhält man 0,8 g reine Substanz vom Smp. 82—83°.

¹⁾ Vgl. Formel XVII der vorigen Mitteilung.

Reaktionen des 2,5-Furylen-dimalonesters (V bzw. VI).

Lässt man die alkoholische Lösung des Esters nach Zusatz von Eisen(III)-chlorid-Lösung stehen, so tritt ähnlich wie beim 2-Butanoliden-malonester (II) allmählich Rotfärbung auf, jedoch beginnt sie schwach erst nach einigen Stunden und erreicht ihre Tiefe erst nach Stehen über Nacht. Schliesslich nimmt auch diese Färbung wieder ab und verschwindet nach 48 Stunden unter Abscheidung des gallertigen rotbraunen basischen Eisen(III)-succinats.

Ein dieser Aufspaltung entsprechendes Verhalten zeigt der 2,5-Furylen-dimalonester in Reaktion mit Semicarbazid. Eine konzentriert alkoholische Lösung von 0,2 g Ester (V bzw. VI) wird mit einer Lösung von 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0,2 g Kaliumacetat in 3 cm³ Wasser versetzt und 1 Woche stehen gelassen. Es scheiden sich aus der Lösung die charakteristischen gallertigen Flocken des Kaliumsalzes des 1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure-semicarbohydrazids¹⁾ ab, welche in ihren Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Produkt übereinstimmen.

Ein Zusatz von verdünnter Kali- oder Natronlauge zur alkoholischen Lösung von 2,5-Furyliden-dimalonester bewirkt sofort intensive Gelbfärbung. Die Reaktion ist empfindlich, so dass z. B. rohe Präparate von 2-Butanoliden-malonester (II), die meist durch Spuren von 2,5-Furylen-dimalonester verunreinigt sind, dies in alkoholischer Lösung mit Alkalien durch Gelbfärbung anzeigen.

Zur Abscheidung eines orange gefärbten krystallisierten Kaliumsalzes versetzt man den in möglichst wenig absolutem Alkohol gelösten 2,5-Furylen-dimalonester unter Eiskühlung mit absolut-methanolischem Kaliumhydroxyd, wodurch zunächst eine orange Lösung entsteht, aus der die Verbindung nach kurzem Stehen krystallisiert. Das Salz ist zerfliesslich und zersetzt sich bald an der Luft.

Versuche zur Darstellung des 2,5-Furylen-dimalonesters (V bzw. VI) aus Succinyl-dimalonester (IV).

Einwirkung von Natriumacetat. 0,15 g Succinyl-dimalonester (IV)²⁾ wurden in 5 cm³ absolutem Benzol mit 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde unter Rückfluss (Verschluss mit Calciumchloridrohr) auf dem Wasserbad zum Sieden erwärmt. Nach Erkalten und Zusatz von etwas Äther wurde im Scheidetrichter mit Wasser, dann mit 2 cm³ eiskalter konz. Sodalösung gewaschen. Die Äther-Benzol-Lösung wurde nach Trocknen verdampft (zuletzt unter vermindertem Druck), worauf ein farbloses nach Malonester riechendes Öl hinterblieb, aus welchem sich reichlich monokline Prismen von 2-Butanoliden-malonester (II) abschieden;

¹⁾ Vgl. vorige Mitteilung Formel XXI.

²⁾ Über die Darstellung vgl. unsere vorige Mitteilung.

Smp. 68°, Mischschmelzpunkt ohne Erniedrigung, charakteristische Farbreaktionen.

Einwirkung von Succinylchlorid auf die Di-natriumverbindung des Succinyl-dimalonesters¹⁾. 0,4 g Natrium in 5 cm³ absolutem Äther wurden, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, mit 2,6 g Malonester zu Natriummalonester verarbeitet und hierauf mit 2 g 2-Butanoliden-malonester (II) in 20 cm³ absolutem Äther zur Di-natriumverbindung des Succinyl-dimalonesters umgesetzt.

Die pulvrige Di-natriumverbindung (3,5 g) wurde rasch abgesaugt, mit etwas absolutem Äther gewaschen und nach Aufschlänmen in 20 cm³ absolutem Äther tropfenweise mit einer Lösung von 1,2 g Succinylchlorid in 5 cm³ absolutem Äther versetzt. Nach Stehen über Nacht und halbstündigem Erwärmen unter Rückfluss auf dem Wasserbad wurde im Scheidetrichter mit Wasser, eiskalter Sodalösung und zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, worauf die ätherische Lösung getrocknet und abdestilliert wurde. Es hinterblieben 3 g goldgelbes, nach Malonester riechendes Öl, aus welchem nach Erkalten und einigem Stehen 1,7 g 2-Butanoliden-malonester (II) krystallisierten. Nach Abdunsten des Malonesters auf dem Uhrglas auf siedendem Wasserbad wurden weitere Anteile der letzteren Substanz, aber kein 2,5-Furylen-dimalonester erhalten.

Einwirkung von Acetanhydrid. 2,7 g Di-natriumverbindung von Succinyl-dimalonester (IV) in 5 cm³ absolutem Benzol wurden allmählich mit einer Lösung von 0,5 g frisch destilliertem Acetanhydrid in 5 cm³ absolutem Benzol versetzt und nach zweistündigem Stehen unter öfterem Umschütteln 10 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum schwachen Sieden erwärmt. Nachdem wie oben aufgearbeitet war, bestand das erhaltene Öl ebenfalls nur aus 2-Butanoliden-malonester (krystallisiert erhalten) und Malonester.

Phosphorpentoxyd (0,1 g) wirkt auf Succinyl-dimalonester (0,1 g) bei dreiviertelstündigem Erhitzen in absolutem Benzol (5 cm³) unter Feuchtigkeitsabschluss nicht ein.

Abtrennung und Eigenschaften der Substanz vom Smp. 109°.

Aus einem Ansatz, wie er in der vorigen Mitteilung beschrieben ist, wurde der nicht krystallisierende Anteil (etwa 40 g) ohne Abdestillieren des überschüssigen Malonesters 10 mal mit je ca. 20 cm³ eiskalter gesättigter Sodalösung ausgeschüttelt, wobei auf die erwähnte schwer sichtbare Trennungsfläche hingewiesen sei. Die vereinigten Sodauszüge wurden mit Eis und halbkonzentrierter Salzsäure vorsichtig unter Rühren angesäuert und ausgeäthert. Das nach Trocknen (Natriumsulfat) und Verdampfen des Äthers hinterbleibende rotbraune Öl (12 g) wurde in 30 cm³ Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf sich beim Reiben, Kühlen und Stehen 0,35 g Substanz abschieden, die zweimal aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 109—109,5° darstellte. Löslich in Äther, Benzol und warmem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4,706; 5,078 mg Subst. gaben 9,38; 10,13 mg CO₂ und 2,54; 2,80 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₄ O ₆	Ber. C 54,54	H 5,82%
C ₂₂ H ₃₀ O ₁₂	Ber. „ 54,31	„ 6,22%
	Gef. „ 54,41; 54,44	„ 6,04; 6,17%

¹⁾ Anschliessend an einen analogen Phtalylchlorid-Versuch von *J. Wislicenus*, A. 242, 68—69 (1887).

Die Substanz fand sich nicht mit Sicherheit in jedem Restöl der Succinylchlorid-Natrium-malonester-Reaktion und konnte aus verschiedenen Umsätzen nur zweimal isoliert werden. Sie war jedoch in diesen Fällen sowohl sofort als auch noch nach zweimonatigem Stehen abtrennbar.

Vermutlich liegt ein Isomeres¹⁾ des 2-Butanoliden-malonesters mit endocyclischer Doppelbindung vor, analog z. B. den Angelicalactonen. Die Gelbfärbung auf Zusatz von Alkalien wäre dann wieder der Fähigkeit zur Oxo-cyclotautomerie zuzuschreiben.

Eisen(III)-chlorid-Lösung bewirkte beim Zutropfen zur alkoholischen Lösung der Substanz eine dunkelrote Färbung, während Alkalien starke Gelbfärbung hervorriefen.

Die Lösung von 0,1 g Substanz (Smp. 109°) in 4 cm³ absolutem Äther wurde auf Zusatz von 6 Tropfen Phenylhydrazin in 2 cm³ Äther intensiv gelb gefärbt, worauf innert 3 Minuten Bernsteinsäure-bis-phenylhydrazid auskrystallisierte, dessen Abscheidung nach einstündigem Stehen beendet war; Ausbeute 0,06 g. Abfiltriert und mit Äther gewaschen; fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aus Eisessig umkrystallisiert, Smp. 218°, übereinstimmend mit der Literatur.

3,586 mg Subst. gaben 8,485 mg CO₂ und 1,950 mg H₂O

1,849 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (16°, 750 mm)

C₁₆H₁₈O₂N₄ Ber. C 64,41 H 6,08 N 18,78%

Gef. „ 64,57 „ 6,09 „ 18,79%

Einfluss des Mol-Verhältnisses von Succinylchlorid und Natrium-malonester auf den Reaktionsverlauf.

(Farberscheinungen und „wahrer Succinyl-malonester“ (I)).

Eine Lösung von 12 g Succinylchlorid (1 Mol) in 40 cm³ absolutem Äther wird innerhalb einer Stunde in den mit Kältemischung gekühlten Natrium-malonester-Brei (3 Mol; dargestellt durch Zutropfen von 37,2 g Malonester zu 5,4 g pulverisiertem Natrium in 220 cm³ absolutem Äther unter Eiskühlung und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur) eingetroppt. In der Reaktionsmasse tritt anfangs Gelbfärbung auf, die an Tiefe immer mehr zunimmt. Man rührt noch 4 Stunden, wobei der Reaktionschlamm etwa die Farben Hellrot, Rotbraun, Rotviolett und Dunkelblau-violett bis grünstichig Schwarz durchläuft. Nach Stehen über Nacht und einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man eine durch ausgeschiedenes Natriumchlorid etwas graustichig gefärbte dunkelblaue Reaktionsmasse, die man auf 100 g Eis und etwas Wasser giesst. Der Schlamm löst sich in Eiswasser nur langsam, wobei die wässrige Lösung dunkelgrün, die überstehende Ätherschicht nach Durchschütteln ebenfalls

¹⁾ J. Scheiber, A. 389, 158—162 (1912) hat bei analogen Enol-lactonen der Phtalylreihe Isomere festgestellt, doch halten wir sie eher für cis-trans-Isomere.

gefärbt wird. Tropft man nun unter Turbinieren 20-proz. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion zu, so durchläuft die überstehende Ätherlösung wieder die umgekehrte Reihenfolge — Dunkelgrün, Dunkelblau, Violett, Violetrot, Rot, Rosa und Gelb — mit dem Unterschied, dass man nun schön reine Farbtöne erzielen kann. Man äthert die wässrige Lösung nochmals aus und arbeitet die Ätherlösungen wie früher auf; Ausbeute 41 g dunkelgelbes Öl, woraus nach zweitägigem Stehen an einem kühlen Ort reichlich Succinyl-dimalonester (IV) in feinen Nadeln auskrystallisiert, die man abfiltriert.

Eigenschaften des Öls: Durch Zusatz von beliebigen Alkalien lassen sich mit diesem Öl die intensiven Färbungen reproduzieren, mit Säuren verschwinden sie wieder (Indikator); mit verdünnter Natronlauge, verdünnter Sodalösung, verdünntem wässrigen Ammoniak usw. geschüttelt entsteht dunkelblaues Öl in Emulsion, bei Gegenwart von Alkohol eine dunkelblaue Lösung. Dunkelblaue bis tief rotbraune Lösungen mit mehr oder weniger reinen Farbtönen erzielt man ebenso auf Zusatz von organischen Basen; selbst sehr schwache Basen wie Anilin und Diphenylamin bewirken noch deutliche Farbverschiebungen.

Verrührt man eine Probe (1 g) des Öls unter Eiskühlung mit 2 Tropfen hochkonzentriertem wässrigem Ammoniak, so scheidet sich unter intensiver Blaufärbung eine dunkel-blaugrüne krystalline Masse aus (Enol-ammoniumsalz von Succinyl-di-malonester, vgl. unten), die rasch auf Ton gestrichen zusehends ihre Farbe verliert, so dass nach 5—10 Minuten ein rein weisser Körper vom rohen Smp. 240° vorliegt, der aus Succindiamid besteht. Die dunkel-blaugrüne Krystallmasse besteht im ersten Moment aber aus dem äusserst leicht zerfallenden Enol-ammonium-Salz des Succinyl-dimalonesters (IV), was man daran erkennt, dass eine Probe sofort nach der Abscheidung mit Kupferacetat-Lösung augenblicklich die Kupferverbindung des Succinyl-di-malonesters (vgl. vorige Mitteilung, Formel XXIII) liefert. Diese Enol-ammonium-Verbindung ist jedoch, wenn man sie zum Vergleich aus gesättigter alkoholischer Lösung des reinen Esters IV und wenigen Tropfen konz. Ammoniak wie oben darstellt, farblos. Im oben beschriebenen Fall erhält sie ihre Farbe durch Beimischung des alle diese Färbungen bewirkenden äusserst labilen wahren „Succinyl-malonesters“ (Formel I).

Zur Trennung des Rohöls werden 5 g in 10 cm³ Äther gelöst, zweimal mit 20 cm³ eiskalter Sodalösung ausgeschüttelt, (Ätherlösung wird tiefblau, Sodalösung schmutzig braun), hierauf Soda-Auszug und Ätherlösung gesondert wie oben aufgearbeitet. Es ergibt sich, dass als sodaunlösliche Produkte neben dem in Substanz nicht fassbaren färbenden Bestandteil und viel Malonester etwa 10% (bez. auf „Rohöl“) 2-Butanoliden-malonester (II) vorliegt, während als

sodalösliche Körper etwa 24% Succinyl-dimalonester (IV) und das Spaltungsprodukt III mit etwa 16% entstehen.

Reaktion des 2-Butanoliden-malonesters mit 1 Mol Natrium-malonester. Eine Bestätigung für das Auftreten des sehr labilen wirklichen „Succinyl-malonesters“ (I) besteht darin, dass man die tiefgefärbten Ätherlösungen, die durch Ausschütteln der anfangs alkalischen, dann allmählich neutralisierten wässrigen Lösung gewonnen werden, abtrennt und gesondert untersucht. Dies geschieht am besten vereinfacht in der Reaktion von 1 Mol Natrium-malonester mit 1 Mol 2-Butanoliden-malonester (II). Hierbei wird zunächst praktisch der gesamte Natrium-malonester zur Bildung von Succinyl-dimalonester (IV) verbraucht; da jedoch für den völligen Umsatz des in Reaktion vorliegenden 2-Butanoliden-malonesters (II) in Succinyl-dimalonester (IV) 2 Mol Natrium-malonester benötigt werden, liegt etwa die Hälfte unverbrauchter 2-Butanoliden-malonester (II) vor, der nun in Gegenwart der nicht weiter reagierenden Enol-Natrium-Verbindung des Succinyl-di-malonesters (IV) teilweise Umlagerung in die C-Acylverbindung (wahrer „Succinyl-malonester“, Formel I) erfahren dürfte. In der Tat wäre dieser, in der Di-enol-Form als 2,5-Dioxy-furan-derivat vorliegender Körper wohl kaum imstand, stabile, ätherunlösliche Alkali-Verbindungen zu bilden, weshalb er mit diesen vergänglichen Färbungen (tautomere Formen) beim Schütteln der noch alkalisch reagierenden wässrigen Reaktionsflüssigkeit teilweise, neben unverändertem 2-Butanoliden-malonester (II) in Äther aufgenommen wird (die Löslichkeit in Äther dürfte gegenüber 2-Butanoliden-malonester (II) geringer sein, in Wasser dagegen grösser, was sich auch dadurch bestätigt, dass der wässrigen Lösung, jeweils mit frischem Äther durchgeschüttelt, ohne p_H -Änderung mehrmals neue Anteile färbender Substanz entzogen werden können). Die gefärbten Ätherlösungen verblassen bald, was mit der Umlagerung des labilen Dioxy-furan-Derivats, bzw. des wahren „Succinyl-malonesters“ (I) in den stabileren 2-Butanoliden-malonester (II) zu erklären ist.

Ein Gemisch von 2 g 2-Butanoliden-malonester (II) in 15 cm³ absolutem Äther und dem Natrium-malonester aus 0,2 g Natrium und 1,32 g Malonester in 10 cm³ absolutem Äther wird 1½ Stunden auf dem Wasserbad unter Beachtung der bei der Darstellung von Succinyl-di-malonester (IV) gemachten Angaben, zum Sieden erwärmt. Zum Schluss der Reaktion erhält man einen rein tiefblau gefärbten sandigen Bodensatz, der rasch abfiltriert und mit etwas absolutem Äther gewaschen wird, wodurch an der Reaktion nicht beteiligte Substanzen (etwas 2-Butanoliden-malonester und Malonester) abgetrennt werden.

Das tiefblau gefärbte pulvrige Reaktionsprodukt (Enol-Natrium-Verbindungen) wird im Scheidetrichter mit 50 g Eis und wenig

Wasser versetzt, bis zur Lösung kräftig geschüttelt (max. 5 Minuten), dann mit 40 cm³ Äther überschichtet und wieder geschüttelt.

Die Ätherlösung ist tiefblau; nach Abtrennen und Trocknen mit Natriumsulfat verfärbt sie sich allmählich nach violett und violettrot.

Die wässrige Lösung ist dunkelgrün, reagiert alkalisch und gibt auf Zusatz von Kupferacetat augenblicklich die chloroformlösliche Kupferverbindung des Succinyl-dimalonesters (IV). Sie wird nochmals mit 40 cm³ Äther ausgeschüttelt, wodurch eine weitere blaue Ätherlösung erhalten wird (Verschiebung der Färbungen beim Trocknen mit Natriumsulfat, allmähliches Verblässen beim Stehen).

Nun wird die wässrige Lösung stufenweise mit 0,5 cm³ Eisessig in 8 cm³ Wasser neutralisiert, indem man je 2 cm³ dieser Lösung zusetzt, hernach jeweils mit 40 cm³ Äther durchschüttelt, die Ätherlösungen rasch abtrennt und mit Natriumsulfat trocknet. Zuletzt wird noch gründlich angesäuert und erneut mit Äther ausgezogen. Auf diese Weise erhält man eine schöne Farbenskala, deren Färbungen sich über tief blau, violett, violettrot, rot und rosa nach fleischfarben (etwa wie Mangan(II)-Salz) und gelb erstrecken. Sie sind, wenn nach Zusatz von Trockenmittel verschlossen in Eis gestellt, einige Stunden haltbar, verblässen dann aber allmählich.

Verdunstet man den Äther aus jeder Portion gesondert unter vermindertem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur, so gewinnt man aus den ersten 5 Auszügen (etwa bis zur rosa gefärbten Stufe, wo annähernd neutrale Reaktion vorherrscht) in fast reiner Form 2-Butanoliden-malonester (II); bisweilen krystallisiert der Ester infolge der Verdunstungskälte in noch rot gefärbten Krystallen, die ihre Farbe nach völligem Verdunsten des Äthers bald verlieren. Aus den Auszügen über den Neutralpunkt hinaus bis zur sauren Reaktion erhält man Öle, aus welchen Succinyl-dimalonester über die Kupferverbindung abgetrennt werden kann oder teilweise auch direkt beim Stehen auskrystallisiert.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.
