

Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester

von

Dr. **Gustav Pum.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf trockenes bibrombernsteinsaures Natrium haben zuerst Mulder und Hamburger¹ beschrieben. Über die Einwirkung von einem und zwei Molekülen Natriumäthylat auf den Bibrombernsteinsäureäthylester wurden seinerzeit von mir² Resultate veröffentlicht, die von denen der erstgenannten Verfasser abwichen. In einer späteren Abhandlung haben Mulder und Wellemann³ einen Theil meiner Resultate bestätigt. Sie fanden, dass bei Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf den Bibrombernsteinsäureester HBr abgespalten wird sich, also ein Monobromfumar-säureester oder Monobrommaleinsäureester bildet, während sie in der ersten Arbeit Monobromäthoxybernsteinsäure erhielten. Bei Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat haben genannte Verfasser Äthoxymaleinsäureester erhalten, während ich das Reactionsproduct als Acetylendicarbonsäureester beschrieben. Im vergangenen Jahre haben nun Michael und Maisch⁴ die Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester wiederholt, und fanden bloss, auf Elementaranalysen gestützt, dass sich hiebei nur Diäthoxybernstein-

¹ Rec. Trav. Chim., 1882, S. 154.

² Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

³ Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

⁴ Journ. pr. Chem., B. 46, S. 233.

säureester bildet. Die genannten Verfasser scheinen meine Arbeit¹ nur äusserst flüchtig, diejenige von Mulder und Wellemann² aber gar nicht gelesen zu haben. Nach beiden Arbeiten ist es sicher constatirt, dass durch Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester HBr abgespalten wird und sich also ein Monobromfumar oder Monobrommaleinsäureester bildet. Da die Verfasser nach meiner Angabe die Natriumäthylatlösung langsam zur Lösung des Esters fliessen liessen, so wird wohl auch früher die Hälfte (1 Molekül), als das ganze Natriumäthylat (2 Moleküle), eingewirkt und sich zuerst Monobromfumar oder Monobrommaleinsäureester gebildet haben, und es lässt sich nicht gut einsehen, wie sich aus diesem Ester durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Natriumäthylat, gleichgiltig ob HBr abgespalten oder Br durch C_2H_5O ersetzt wird, Diäthoxybernsteinsäureester bilden soll. Es kann sich hierbei nur, wenn das Br des Monobrommaleinsäureesters (Monobromfumarsäureesters) durch C_2H_5O ersetzt wird, Äthoxymaleinsäureester oder, wenn das Brom als Bromwasserstoff abgespalten wird, Acetylendicarbonsäureester bilden, und schliesslich können auch beide Prozesse nebeneinander verlaufen. Die bestehende Differenz zu lösen, habe ich die Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester nochmals untersucht.

Zu 60 g reinem, im gleichen Gewichte absoluten Alkohol (specifisches Gewicht 0·796) gelösten Bibrombernsteinsäureäthylester (Schmelzpunkt 58°) wurde eine Lösung von 8·3 g Natrium in absoluten Alkohol (specifisches Gewicht 0·796) langsam einfliessen gelassen. Nach Beendigung der Reaction leitete ich erst längere Zeit CO_2 ein und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus dem Rückstand wurde das Reactionproduct durch Wasser abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther am Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mehrmals der fractionirten Destillation unterworfen. Der Hauptantheil zeigte bei einem Druck von 18 mm den Siedepunkt bei $146-150^\circ$ (Metallbad 195°). Er besass keinen auffallenden Geruch, während

¹ Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

² Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

die kleinen Mengen des Vorlaufes einen eigenthümlichen Geruch hatten. Da dieser Körper das Ausgangsmaterial früherer Versuche bildete, so lag es mir daran genau festzustellen, welcher Zusammensetzung derselbe sei.

0·193 g gaben 0·396 CO₂ und 0·1205 H₂O

	Berechnet für			Gefunden
	Acetylendicarbon- säureester	Äthoxymalein- säureester	Diäthoxylbernstein- säureester	
C . . .	56·46	55·54	54·96	55·95
H . . .	5·89	7·42	8·39	6·93

Die gefundenen Zahlen weichen von jenen, die sich für den Diäthoxylbernsteinsäureester berechnen wesentlich ab, sie liegen zwischen jenen, die sich für den Acetylendicarbonsäureester und Äthoxymaleinsäureester berechnen, während die von mir früher¹ gefundenen Zahlen sehr nahe an den berechneten des Acetylendicarbonsäureesters liegen; ausserdem, da die sehr zahlreichen Analysen von Mulder und Wellemann² ebenfalls bedeutende Schwankungen besonders im Kohlenstoffgehalte zeigen, beschloss ich eine Bestimmung des Äthoxyls auszuführen, da der Äthoxylgehalt des Esters weit grössere Differenzen aufweist als der Kohlen- und Wasserstoffgehalt. Die Bestimmung des Äthoxylgehaltes wurde nach der Methode ausgeführt, wie sie Zeisel für die Bestimmung der Methoxylgruppen beschrieben. Nur wurde in Rücksicht auf den höheren Siedepunkt des Jodäthyls der lange Fortsatz des Kühlers weggelassen und sowohl der Kühler als auch der mit Wasser und amorphem Phosphor beschickte Geisler'sche Apparat durch Wasser von 90° auf dieser Temperatur erhalten. Zwei ausgeführte Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 0·184 g lieferten 0·5745 AgJ.
2. 0·189 g lieferten 0·5995 AgJ.

	Berechnet für			Gefunden
	Acetylendicarbon- säureester	Äthoxymalein- säureester	Diäthoxylbernstein- säureester	
C ₂ H ₅ O .	52·94%	62·60	68·32	1·60·00% 2·60·68%

¹ Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

² Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den berechneten von Acetylendicarbonsäureäthylester und Äthoxylmaleinsäureester, und zwar näher an letzteren, während sie vom Diäthoxyloxybernsteinsäureester sehr bedeutend um rund 8% abweichen. Es stellt also der untersuchte Körper ein Gemenge von Äthoxylmaleinsäureäthylester und Acetylendicarbonsäureäthylester dar und zwar, wie sich aus dem Äthoxylgehalte berechnet, mit einem Gehalte von 13% des letzteren. Es verläuft also die Reaction vom zweiten Molekül Natriumäthylat in verschiedenen Richtungen, indem einmal Br durch C_2H_5O ersetzt und Äthoxylmaleinsäureester gebildet wird, ein zweitesmal durch Abspaltung von HBr Acetylendicarbonsäureester entsteht. Die Ausbeute an der einen oder anderen Substanz dürfte in weiteren Grenzen variabel sein und sowohl vom Wassergehalte des nie ganz wasserfreien absoluten Alkohols, als auch von der schnelleren oder langsameren Einwirkung des Natriumäthylates und der dadurch hervorgerufenen Reactionstemperatur abhängen. Da ich dieses Estergemenge durch Fractioniren nicht trennen konnte, so versuchte ich dasselbe zu verseifen, um eventuell die Salze der beiden Säuren zu trennen, um aus diesen die schon bekannte Acetylendicarbonsäure und die noch nicht beschriebene freie Äthoxylmaleinsäure darzustellen, und um so eine Stütze für die aus der Äthoxylbestimmung gezogenen Schlüsse zu gewinnen. Die Verseifung, mit titrirter alkoholischer Kalilauge ausgeführt, bot anfangs mehrere Schwierigkeiten. Bei gewöhnlicher Temperatur begann dieselbe nicht oder äusserst langsam, beim Erwärmen auf dem Dampfbade trat die Reaction auch erst nach längerer Zeit, dann aber unter Abscheidung von Salzen mit solcher Heftigkeit ein, dass einmal mit explosionartiger Heftigkeit der Kolben zertrümmert wurde. Längeres Erwärmen, grosser Überschuss an Kalilauge oder grössere angewandte Mengen bewirken weit greifende Zersetzungen, indem sich die erst abgeschiedenen Salze wieder auflösten oder Gasentwicklung auftrat. Schliesslich hat sich folgender Weg als der beste zur Verseifung bewährt: 4 g des Estergemenges wurden mit 27 cm^3 alkoholischer Kalilauge (1 $cm^3 = 0.995$ KOH) versetzt und eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf dem Dampfbade vorsichtig so lange erwärmt, bis durch

die Siedeerscheinung die beginnende Reaction sich zeigte und dann sofort vom Dampfbade genommen und bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Erkalten stehen gelassen. Hiebei erstarrt das Ganze durch die sich abscheidenden Salze zu einer butterähnlichen Masse. Durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit, und mit absolutem Alkohol mehreremale gewaschen, hinterblieben die Salze als schneeweisse Masse, die sich äusserst leicht in Wasser und verdünnten Alkohol, schwerer in absoluten Alkohol löst, und sich als viel zu leicht löslich erwies, um daraus fractionirte Krystallisationen zu erhalten, um auf diese Weise das Salzgemenge trennen zu können. Mehrere ausgeführte Kaliumbestimmungen und Elementaranalysen einer im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ergaben immer einen viel zu geringen Kaliumgehalt und einen zu grossen Gehalt an Wasserstoff, so dass angenommen werden musste, dass die Salze eine grössere Menge Wasser enthalten, das im Vacuum nicht abgegeben wird. Der Versuch, die Salze bei erhöhter Temperatur zu trocknen, misslang, da schon bei geringer Temperaturerhöhung Zersetzung der Substanz eintritt. Die wässrige Lösung dieser Salze reagirte vollkommen neutral. Es wurde nun versucht, diese neutralen Salze durch eine auf den durch Analyse festgestellten Kaligehalt berechnete Menge Eisessig in die sauren Salze überzuführen.

15 g der neutralen Salze in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit 2.93 cm^3 Eisessig versetzt ergaben bei längerem Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, die von der Mutterlauge abgesaugt und noch zweimal umkrystallisirt wurden. Die Krystalle trocknete ich fein zerrieben bis zum constanten Gewicht im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure.

0.211 g ergaben 0.118 K_2SO_4

	Berechnet für KHC_4O_4	Gefunden
K	25.65%	25.07

Die gefundenen Zahlen liegen nicht weit entfernt von denen für das saure Salz der Acetylendicarbonsäure berechneten,

welches Bandrowsky¹ als einen in Wasser schwerer löslichen Körper beschrieben. Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung, so scheidet sich bald ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sich aber bald darauf unter Dunkelfärbung zersetzt. Um aus dem saurem Kalisalz der Acetylendicarbonsäure die freie Säure zu gewinnen, wurde dasselbe nach der Vorschrift von Bandrowsky in wässriger Lösung mit überschüssiger 40% Schwefelsäure zersetzt und mit kleineren Mengen Äther 10—12 mal ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und im Vacuum über Schwefelsäure verdampft lieferten derbe Krystalle, die bei 171—173° unter Zersetzung schmolzen, während der Schmelzpunkt der reinen Acetylendicarbonsäure mit 175° angegeben wird

0·226 g gaben 0·352 CO₂ und 0·037 H₂O

	Berechnet für C ₄ H ₂ O ₄	Gefunden
H	1·75%	1·81
C	42·10%	42·48

Die Analysenzahlen stimmen ziemlich genau mit denen für die wasserfreie Acetylendicarbonsäure berechneten.

Die Mutterlauge, welche vom sauren acetylendicarbonsauren Kali abgesaugt wurde, gab im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure weiter abgedampft einen Krystallbrei, welcher zunächst zur Entfernung des etwa beigemengten Kaliumacetates abgesaugt, mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen wurde, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser flache blättrige Krystalle, welche sich nicht nur durch die Form, sondern auch durch ihre Leichtlöslichkeit von den früher beschriebenen derben nadelförmigen Krystallen des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure wesentlich unterschieden. Da die wässrige Lösung des Salzes stark sauer reagierte, so lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper das saure Salz der Äthoxymaleinsäure darstellt. Von demselben wurde die Kaliumbestimmung, die Elementaranalyse und auch die Äthoxylbestimmung

¹ Ber. 10, 838.

ausgeführt. Das Salz über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet ergab folgende Resultate:

0·165 *g* lieferten 0·221 CO₂ und 0·057 H₂O

0·217 *g* lieferten 0·0965 K₂SO₄

0·262 *g* lieferten 0·308 AgJ

	Berechnet für C ₆ H ₇ O ₅ K	Gefunden
H	3·55	3·83
C	36·36	36·48
K	19·69	19·90
C ₂ H ₅ O	22·72	22·59

Die Ergebnisse der Analyse zeigen zweifellos, dass dieses Salz das saure äthoxymaleinsäure Kali ist. Um daraus die freie Säure abzuscheiden, wurde dasselbe mit überschüssiger 40⁰/₀ Schwefelsäure zersetzt und dann mit kleinen Portionen Äther (8 *cm*³) solange ausgeschüttelt, bis ein Theil des letzten Äther-extractes, auf dem Uhrglase verdampft, einen kaum nennenswerthen Rückstand hinterliess, welch' letzteres nach 8—10 maligem Ausschütteln erreicht wurde. Die vereinigten ätherischen Lösungen entwässerte ich mit geschmolzenem Chlorcalcium und liess sie im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure verdampfen. Der zurückbleibende Syrup erstarrte erst nach einwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einem Krystallbrei, der auf Thonplatten gestrichen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet eine weisse krystallinische Masse ergab, die sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Nadeln zeigte. Eine ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab denselben bei 144—147°.

0·214 *g* gaben 0·352 CO₂ und 0·097 H₂O

	Berechnet für C ₆ H ₈ O ₅	Gefunden
C	45·00	44·85
H	5·00	5·03

Die Äthoxymaleinsäure ist im Wasser, Alkohol und Äther äusserst leicht löslich. Das saure Kaliumsalz derselben, in wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, gab die Silberver-

bindung als weissen Niederschlag, der sich nach längerem Stehen unter Braunfärbung zersetzt. Da es nun feststeht, dass man durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäthylester ein Product erhält, welches ein Gemenge von Acetylendicarbonsäureäthylester und Äthoxylmaleinsäureäthylester ist und dasselbe wie ich früher beschrieben, 2 Atome Brom addirt, welches Additionsproduct sich aber bei der fractionirten Destillation immer zum grossen Theile zersetzt, so stellte ich mir grössere Mengen dieses Bromderivates dar, um die Zusammensetzung des unzersetzt flüchtigen Theiles zu bestimmen.

51 g des Estergemenges wurde im fünffachen Volum entwässerten Chloroform gelöst und dann 48 g (2 Atome) trockenes Brom langsam zufließen gelassen.

Die Entfärbung tritt anfangs rasch, später langsam ein und hörte auf, bevor noch sämmtliches Brom eingetragen war. Nachdem das Chloroform durch Destillation im Vacuum entfernt war, wobei auch Bromwasserstoff und Brom übergingen, destillirte ich den Rückstand solange bei einem Druck von 15 *mm* im Vacuum, bis bei Beginn der wiederholten Destillation sich wenig Zersetzung zeigte und Br und Bromwasserstoff kaum zu bemerken waren. Bis 145° entwichen wenig sich nicht condensirende Producte, bei dieser Temperatur begann die Destillation und es stieg der Siedepunkt langsam bis 185°. Es wurde immer das von 145—160, das von 160—170 und schliesslich das von 170—185° Übergehende separat aufgefangen. Bei den wiederholten Destillationen der Fractionen zeigte sich immer bei Beginn der Destillation der grösste Grad der Zersetzung, weniger bei den zwei ersten, am meisten bei der höchst siedenden Fraction, welche bei erneuerter Destillation immer wieder niedriger siedende Fractionen lieferte. Schliesslich wurden die Fractionen von 160—170° vereinigt und noch zweimal fractionirt. Der grösste Theil ging bei einem Druck von 15 *mm* bei 160—165° als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute ist eine ziemlich schlechte, es wurden nur 16 g dieses Productes erhalten. Zur Feststellung der Formel dieses Körpers wurde eine Brombestimmung nach Carius, eine Elementaranalyse und eine Äthoxylbestimmung ausgeführt. Da bei letzterer Bestimmung

nicht ausgeschlossen war, dass sich neben Jodsilber auch Bromsilber bildet, so erhitzte ich das erhaltene Jodsilber längere Zeit im Joddampfe. Es änderte aber sein Gewicht nicht; dieser Umstand hat für alle halogenhaltigen Substanzen Interesse.

0·326 g gaben 0·365 CO₂ und 0·097 H₂O.

0·275 g gaben 0·309 Ag Br.

0·265 g gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·384 AgJ.

	Berechnet für Dibrommaleinsäureester	Gefunden
H	3·03	3·29
C	29·09	30·52
Br	48·48	48·07
C ₂ H ₅ O	27·27	27·85

Der Dibrommaleinsäureäthylester wurde von Michael aus dem Silbersalz der Dibrommaleinsäure und Äthyljodid dargestellt und als ein farbloses, bei einem Druck von 20 mm, bei 162—164° siedendes Öl beschrieben. Nach den oben erhaltenen Analysenzahlen und dem Siedepunkte ist der von mir erhaltene Körper mit dem Dibrommaleinsäureäthylester identisch. Da das ursprüngliche Gemisch der Äthylester, der Acetylen-dicarbonensäure und Äthoxylmaleinsäure nach seinem Äthoxylgehalte ungefähr 13% des erstgenannten Esters enthielt, könnten 51 g dieses Gemisches nur 13 g Dibrommaleinsäureäthylester geben, während in Wirklichkeit nach verlustreichem Ausfractioniren 16 g resultirten. Dies macht es wahrscheinlich, dass auch der Äthoxylmaleinsäureester ein Bromadditionsproduct liefert und dieses unter weitgehender Zersetzung theilweise in Dibrommaleinsäureester übergeht. Es ist nun sichergestellt, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester in erster Phase ein Molekül Bromwasserstoff austritt, in zweiter Phase vorwiegend ein Bromatom gegen Äthoxyl ausgetauscht und nur untergeordnet Bromwasserstoff abgespalten wird. Der einzige Fehler, den ich in meiner früheren Untersuchung begangen, ist, dass ich die Nebenreaction für die Hauptreaction gehalten habe. Da aber aus dem Estergemenge durch Addition von Brom schliesslich eine Verbindung erhalten

wird, die bestimmt Dibrommaleinsäureester ist, so ist auch der Verlauf der Reactionen, die ich früher mit diesem weiter ausgeführt habe (Einwirkung von Natriummalonsäureester), ganz ausser Zweifel. Die Bedenken, welche die Herren A. Michael und C. C. Maisch betreffend dieser weiteren Angaben meiner früheren Arbeit ausgesprochen, fallen weg, da sich diese Zweifel bloss auf ihre eigenen Beobachtungen stützten, diese aber unrichtig sind.
