

Über Allentricarbonsäureäthylester

von

Guido Goldschmiedt und Gustav Knöpfer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

Es ist bisher nur eine sehr geringe Zahl von Derivaten des Allens (Propadien) mit Sicherheit bekannt geworden; wenn man nebst dem genannten Kohlenwasserstoff das Methylisoallylen von Norton und Noyes,¹ das α -Dimethylallen Faworsky's,² das Tetramethylallen Henry's³ und etwa noch die Krokonsäure und Krokonaminsäure nennt, welche allenfalls dazu gezählt werden könnten, so dürfte die Reihe derselben, die bis vor Kurzem dargestellt waren, erschöpft sein.

Hiezu kommt noch der in allerletzter Zeit von Zelinsky und Doroschefsky⁴ entdeckte Allentetracarbonsäureester, welcher durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester erhalten worden ist.

Wir haben in nachstehend beschriebenen Versuchen uns bemüht, eine neue Verbindung der Allenreihe darzustellen, indem wir $\beta\beta$ -Dibromacrylsäureester auf Dinatriummalonsäureester reagieren liessen, in der Erwartung, dass die Umsetzung im Sinne der Gleichung

¹ Ber. der deutschen chem. Ges., XXII, R. 202.

² Journal für prakt. Chemie, [2] 37, 392.

³ Ber. der deutschen chem. Ges., VIII, 400.

⁴ Ebendasselbst, XXVII, 3374.

Überschusses des einen oder des anderen Esters oder der Umstand, ob die Reaction unter äusserer Kühlung oder ohne dieselbe vor sich ging, schien uns keine wesentliche Änderung des Verlaufes zur Folge zu haben.

Wir beschränken uns daher, von den zahlreichen Versuchen, die in der Hoffnung, eine bessere Ausbeute zu erzielen, unter steter Abänderung der Bedingungen ausgeführt worden sind, einen zu beschreiben:

2 Atome Natrium wurden in der zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter Eiskühlung allmählig einem Gemische von 1 Mol. β -Dibromacrylsäure und etwas mehr als 1 Mol. Malonsäureester zufließen gelassen. Es entsteht sofort ein Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich immer dunkler roth.¹ Das Gemisch wurde mehrere Stunden im Eis stehen gelassen und dann noch über Nacht sich selbst überlassen. Die Reaction der Flüssigkeit war neutral geworden, der Niederschlag, im Wesentlichen Bromnatrium, hatte sich gut abgesetzt. Die alkoholische Lösung wurde nun abgegossen und der Niederschlag mit Wasser behandelt, wodurch er zum grössten Theile in Lösung ging; nur eine geringe Menge schön ausgebildeter Kryställchen blieb ungelöst und wurde durch Filtration entfernt.

Die wässrige Salzlösung wurde nun mit der alkoholischen Flüssigkeit gemischt und noch etwas mit Wasser verdünnt, wodurch eine ziemlich grosse Menge eines dunklen Öles ausgefällt wurde, das der wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Bald zeigten sich in dem öligen Destillationsrückstande des Äthers Kryställchen, die unter dem Mikroskope sich identisch mit den von der wässrigen Lösung abfiltrirten erwiesen. Durch Einstellen in eine Kältemischung schien sich die Menge derselben etwas zu vermehren — die Hauptmasse des Öles jedoch wurde in derselben viel zähflüssiger, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Kryställchen

¹ Wird die Reaction ohne Kühlung ausgeführt, so findet beträchtliche Erwärmung statt, die aber, wie bereits angeführt, ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute ist.

in kaltem Äther schwer löslich sind, wurde das Öl mit Äther verdünnt und filtrirt.

Die Substanz, die sich als bromfrei erwies, konnte durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Äther gereinigt werden und fiel in Gestalt harter, farbloser, wohlausgebildeter Prismen aus, die in Wasser, wässerigen Alkalien und Carbonaten unlöslich, in Äther, Ligroin und Benzol schwer, in Eisessig leicht löslich sind; sie lassen sich namentlich aus letzterem Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 107° .

Die Analyse der Substanz führte zu dem Resultate, dass derselben die Formel $C_{12}H_{16}O_6$ zukommt.

0·2011 g gaben 0·4096 g Kohlensäure und 0·1142 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6$
C	55·53	56·25
H	6·29	6·25

Durch eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel wurde festgestellt, dass der Körper der Ester einer dreibasischen Säure ist und ihm daher die Structur $C_3H(CO_2C_2H_5)_3$ zukommt.

0·1001 g Substanz lieferten 0·2687 g Jodsilber.

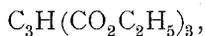
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H(CO_2C_2H_5)_3$
OC_2H_5	51·60	52·73

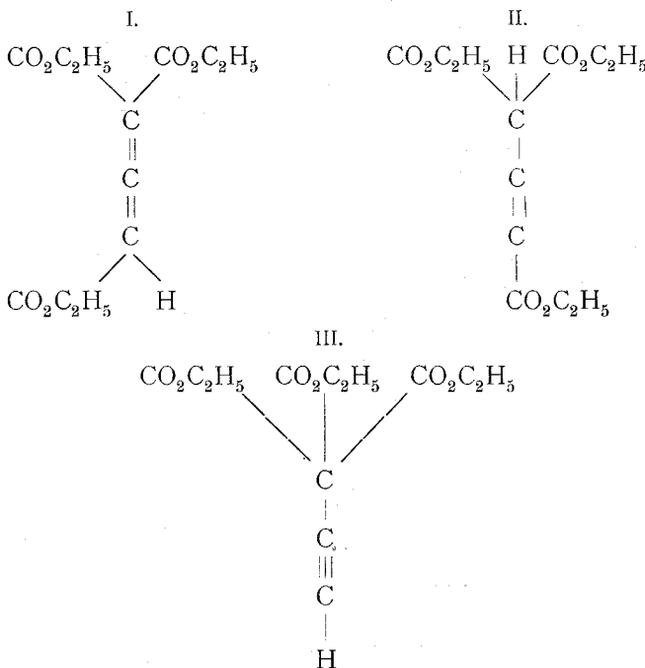
Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass der Körper eine polymere Formel besitze, wurde dessen Moleculargewicht auf kryoskopischem Wege nach Beckmann in Eisessiglösung bestimmt.

	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew. $C_{21}H_{16}O_6$
	des Lösungsmittels	der Substanz				
1.	9·35 g	0·1260 g	1·34	0°16	328	256
2.		0·1500	1·64	0·27	232	

Die Substanz besitzt demnach die Molecularformel

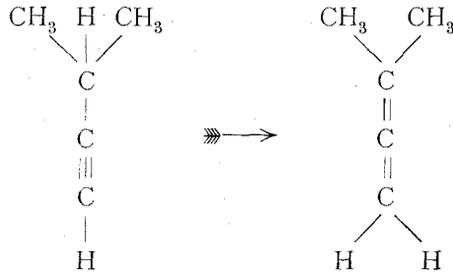


für welche nachstehende drei Structurformeln in Betracht kommen:



Auf Grund der Darstellung muss die Formel I für die Substanz in Anspruch genommen werden, eine Umlagerung eines primär gebildeten Allenderivates in ein Allylenderivat ist in dem

vorliegenden Falle kaum anzunehmen, hat doch Faworsky¹ gezeigt, dass umgekehrt Isopropylacetylen, das insbesondere mit Formel II einige Analogie zeigt, sich unter dem Einflusse alkoholischen Kalis bei 150° in Dimethylallen umwandelt



Aber auch das Verhalten unseres Esters, soweit wir es mit der geringen verfügbaren Menge studiren konnten, spricht durchaus nicht dafür, dass er ein Acetylderivat sei:

Die alkoholische Lösung des Esters gibt weder mit alkoholischem Silbernitrat noch mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Niederschlag; auch Kupferchlorür oder Kupfernitrat in ammoniakalischer Lösung oder Sublimat, welches letztere wohl auch Allenderivate fällt, werden von derselben nicht gefällt, was wohl der Fall wäre, wenn der Körper der Acetylenreihe angehören würde. Propiolsäure und Acetylendicarbonsäure geben solche Fällungen mit Metallsalzen.

Eine kleine Quantität des Esters wurde mit Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht; mit demselben stand eine Waschflasche, die mit ammoniakalischer Silberlösung, dann eine solche, die mit Sublimatlösung beschickt war, in Verbindung; durch den ganzen Apparat wurde ein langsamer Luftstrom geleitet. Die beiden Salzlösungen blieben vollkommen klar. Die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern an Äther einen sauer reagirenden Syrup ab, der zur weiteren Untersuchung unzureichend war.

Übergiesst man den Ester mit Brom und lässt dasselbe dann verdunsten, so wird derselbe unverändert zurückerhalten;

¹ Journ. f. prakt. Chemie, [2] 37, 391.

ein Acetylderivat würde unter diesen Umständen wohl zwei Atome Brom mindestens aufnehmen.

Wir betrachten demnach die neue Verbindung als Allentricarbonsäureester (Pentadiendisäure-Methylsäuretriäthylester).

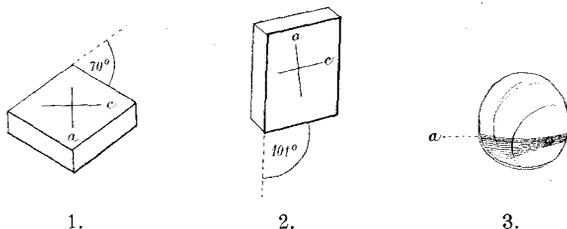
Herr Professor Becke hatte die grosse Freundlichkeit, Krystalle der neuen Substanz an mikroskopischen, sehr gut ausgebildeten Individuen zu untersuchen; für die uns zur Verfügung gestellten Beobachtungsergebnisse sind wir ihm zu grösstem Danke verpflichtet:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $\beta = 70\frac{1}{2}^\circ$. $a:b:c = 0.70:1:?$

Formen: (001), (110).

Auf der Endfläche liegend, zeigen die Krystalle rhombischen Umriss mit einem Winkel von circa 70° . Die Symmetrie-



1. Krystall auf (001) liegend.
2. Krystall auf (110) liegend.
3. Konoskopisches Bild von Krystall 2.

ebene geht durch den stumpfen Winkel. Auf den Prismenflächen liegende Krystalle haben rhomboidischen Umriss mit einem Winkel von circa 100° . Bisweilen treten unvollzählige Flächen einer positiven Pyramide auf.

Optische Eigenschaften: Auf (001) Auslöschung parallel den Diagonalen. Die Symmetrieaxe entspricht der Schwingungsrichtung c . Im Konoskop kein Axenbild. Auf (110) bildet die der grösseren Elasticitätsaxe a entsprechende Schwingungsrichtung einen sehr kleinen, wegen der Nähe der optischen Axe nicht genau messbaren Winkel mit der Verticalkante (gemessen $2-4^\circ$), und zwar auf der Fläche (110) im — auf ($\bar{1}\bar{1}0$) im + Sinn.

Im Konoskop erblickt man auf (110) rechts unten im Azimut $+101^\circ$ gegen die Winkelkante im scheinbaren Abstände von circa 41° gegen die Normale der Prismenfläche eine optische Axe. Die Ebene der optischen Axe liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Nach dem Axenbilde (nach der Krümmung der dunklen Hyperbel bei der 45° -Stellung) ist c die I. Mittellinie und fällt mit der Symmetrieaxe zusammen.

Die Doppelbrechung ist stark, die mikroskopisch kleinen Krystalle geben Farben zweiter bis dritter Ordnung auf der Endfläche«.

Obwohl unser Interesse zunächst der Gewinnung des Allenderivates galt, glaubten wir doch, da dieses sich stets nur in untergeordneter Menge gebildet hatte, über die chemische Natur des Hauptreactionsproductes Aufklärung suchen zu sollen; die dahin zielenden Versuche ergaben aber leider kein befriedigendes Resultat.

Die syrupöse, dunkelgefärbte Substanz, aus welcher der krystallisirte Ester abgeschieden worden war, erwies sich bei manchen Operationen bromfrei; wir konnten dies durch directe Prüfung auf Brom, sowie durch Titration eines aliquoten Theiles der wässerigen Lösung, aus welcher dieser Syrup mit Äther ausgeschüttelt worden war, mit Silbernitrat feststellen. Dieselbe hatte ergeben, dass das in dem angewandten Dibromacrylsäureester enthaltene Brom in nahezu theoretischer Menge in Natriumbromid übergegangen war. In dem oben speciell beschriebenen Falle war aber der Ester nicht vollständig zur Umsetzung gelangt; der Syrup war bromhältig und bei einem Versuche der Destillation des Syrups im Vacuum ging zuerst eine geringe Menge Dibromacrylsäureester über, dann stieg die Temperatur und der Rest fiel der Zersetzung anheim. Auch mit Wasserdämpfen ist der Syrup nicht flüchtig. Bei seiner Verseifung mit wässrigem oder alkoholischem Kalihydrat, sowie auch mit verdünnter Schwefelsäure wurden sauer reagirende, dunkle, zähflüssige Substanzen erhalten, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, sich bei der Destillation im Vacuum zersetzten und aus welchen keine krystallisirten Salze erhalten werden konnten.

Die wässrige Lösung, aus welcher der oben besprochene Syrup durch Äther ausgeschüttelt worden war, scheint eine Natriumverbindung zu enthalten. Sie gibt nach dem Ansäuern noch eine geringe Menge eines Syrups an Äther ab. Mit Chlorcalcium oder Chlorbarium werden gelbe, flockige Fällungen erhalten, die in Alkohol löslich sind. Wird ein solcher Niederschlag in Wasser suspendirt, etwas Säure zugesetzt und mit Äther geschüttelt, so geht ebenfalls eine syrupöse Substanz in diesen über, die wohl identisch ist mit der direct aus der wässrigen Lösung erhaltenen.

Wir haben von der weiteren Untersuchung dieser unerquicklichen, jedem Reinigungsversuch widerstehenden Verbindungen abgesehen.
