

Die Einwirkung von Chloralammoniak auf Dinatriummalonester

von

Dr. R. Zwerger.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Der im nachfolgenden beschriebene synthetische Versuch wurde unternommen, um auf diese Weise zu einer halogen-substituierten Carbonsäure des Piperidins zu gelangen, wovon bisher keine mit Sicherheit bekannt ist. Veranlaßt wurde ich hiezu durch Ergebnisse der Oxydation des α -*i*-Cinchonins, die seinerzeit¹ von Skraup und mir veröffentlicht wurden. Hiebei hatte sich gezeigt, daß unter den Oxydationsprodukten des α -*i*-Cinchonins auch eine Säure gebildet worden war, die wir als platinchlorwasserstoffsäure Doppelverbindung isolierten und als gechlorte Piperidincarbonensäure auffaßten. Dieser Schluß fand eine Stütze in der abnormalen Zusammensetzung ihres Chloroplatinates, da auf 1 Atom N nur 1 H_2PtCl_6 kam, was nur durch eine schwächer basische Eigenschaft des stickstoffhaltigen Komplexes erklärt werden kann. Es wäre deshalb von Interesse gewesen, an einer synthetisch dargestellten chlorhaltigen Piperidincarbonensäure das Verhalten gegen Chloroplatinwasserstoffsäure zu untersuchen.

Leider verlief aber die Reaktion nicht im erwarteten Sinne, es gelang überhaupt nur, ein Reaktionsprodukt in analysierbarer Form aufzufinden, welches überdies in so geringer Menge entsteht, daß von einer brauchbaren Synthese nicht die Rede sein

¹ Monatshefte für Chemie, 22 (1901), 1083 bis 1096.

kann; von einer genaueren Erforschung und Konstitutionsbestimmung mußte deshalb auch abgesehen werden.

Die Einwirkung von Chloralammoniak und Dinatriummalonester wurde in Alkohol vorgenommen, wobei Ammoniak entwich. Aus der vorübergehend eintretenden Lösung schied sich allmählich Kochsalz ab, dem die eine auffindbare, kristallisierende organische Verbindung beigemengt ist.

Sie wird als Natriumsalz erhalten, dem eine stickstoffhaltige chlorfreie Säure zugrunde liegt. Durch die Analyse des Natriumsalzes, des daraus dargestellten Baryt- und Silbersalzes wie der freien Säure selbst ergibt sich, daß dieser nur die Formel $C_{11}H_{15}O_6N$ zugrunde gelegt werden kann, da andere Formeln, welche sich gegebenenfalls für das eine oder andere Salz (z. B. Barytsalz) noch berechnen lassen, für alle übrigen Salze zu weit abweichenden Zahlen führen würden. Durch die Zeisel'sche Äthoxylbestimmung wurde ferner festgestellt, daß das Natronsalz zwei Äthoxylgruppen enthält.

Auch die freie Säure, wie sie bequem auf dem Umwege durch das Silbersalz aus dem Natriumsalz gewonnen werden kann, enthält noch die zwei Äthoxylgruppen wie das ursprüngliche Natriumsalz.

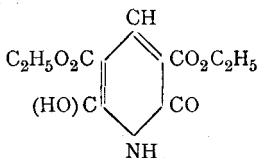
Was das Stickstoffatom anlangt, dürfte dasselbe in ringförmiger Bindung enthalten sein, da aus der Säure beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak nicht abgespalten werden kann und die Säure, mit Zinkstaub erhitzt, schwachen Piridingeruch zeigt.

Versucht man, sich nun nach den oben angeführten experimentellen Ergebnissen ein Bild von der Konstitution des entstandenen Körpers zu bilden, so lassen dieselben, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, so doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die Aufstellung einer Strukturformel der gebildeten Säure zu. Wesentlichen Halt gewinnt dieselbe ferner noch dadurch, daß die Eigenschaften der Säure sowohl als ihre Salze in vielen Stücken mit einer Verbindung übereinstimmen, die M. Guthzeit¹ beschrieben hat. Beiden Säuren ist charakteristisch die Schwerlöslichkeit der Natrium- und Silbersalze.

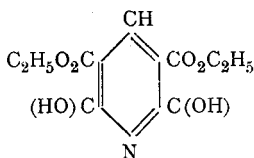
¹ Berl. Ber., 26 (1893), III, 2795.

Ebenso zeigten beide Verbindungen, mit Eisenchlorid vermischt, Rotfärbung, was von Guthzeit für seine Säure als Beweis für die Anwesenheit eines phenolischen Hydroxyls in Anspruch genommen wird, also auch von mir in derselben Art gedeutet werden kann.

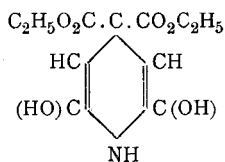
Guthzeit's experimentelle Ergebnisse führten für seinen Körper zur Formel:



oder der tautomeren



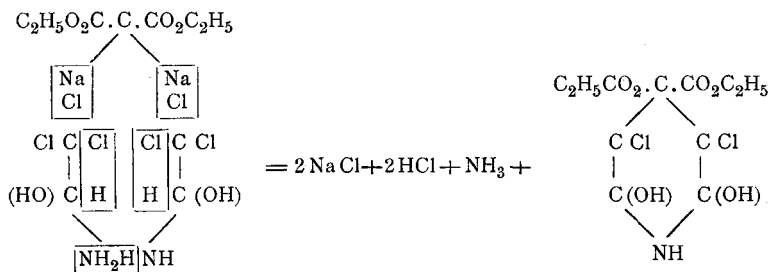
Der von mir erhaltenen Säure glaube ich nun eine ganz ähnliche zuschreiben zu müssen, nämlich die folgende:



Demnach wäre der Körper zu benennen:

α, α' -Dioxydihydropyridin- $\Delta^{2,5}$ - γ -dicarbonsäureäthylester.

Der Reaktionsverlauf könnte folgendermaßen formuliert werden:



In welcher Weise nun in dieser zweifach halogensubstituierten Verbindung das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird, läßt sich in einfacher Weise nicht erklären. Da jedoch die aufgefundenen Säure ohnehin nur in geringer Menge entsteht, so laufen gewiß mit ihrer Bildung eine Reihe von anderen Reaktionen parallel, von denen eine diese Reduktion auslösen mag.

Das Natriumsalz, wie es erhalten wird, stellt also dann diejenige Verbindung dar, in welcher ein Hydroxyl in α -Stellung durch Natrium ersetzt ist.

Experimenteller Teil.

Das zur Synthese notwendige Chloralammoniak wurde nach der Angabe von R. Schiff¹ dargestellt und in guter Ausbeute erhalten. Die Kondensation wurde dann weiter in folgender Weise versucht: 30 g metallisches Natrium wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols heiß gelöst, nach erfolgter Lösung 115 g frisch destillierten Malonesters zugefügt, wobei nach kurzer Zeit beim Erkalten die Masse zu einem weißen krystallinischen Magma erstarrte. Nach vollständigem Erkalten wurden 220 g Chloralammoniak eingerührt, worauf bald Verflüssigung unter geringer Selbsterwärmung der Reaktionsmasse eintrat. Gleichzeitig entwickelte sich Ammoniak und schließlich wurde noch durch 2 bis 3 Stunden erwärmt, bis die Ammoniakentwicklung nahezu beendet schien. Während des Reaktionsprozesses hatte sich aus der alkoholischen Flüssigkeit Kochsalz abgeschieden, dem, wie sich später zeigte, auch ein krystallisierendes organisches Natriumsalz beigemischt war. Dieses ließ sich aus dem Gemisch nicht schwer isolieren. Man erhielt es, wenn man die erkaltete Reaktionsmasse absaugt, mit absolutem Alkohol nachwäscht und dann aus heißem Wasser, in dem es auch nicht besonders leicht löslich ist, umkrystallisiert, wobei es sich von anhängendem Kochsalz vollständig trennen läßt. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g.

Das so durch Umkrystallisieren erhaltene Salz stellt außerordentlich lockere, vom Ansehen seidige Nadeln dar. Es löst sich

¹ Berl. Ber., 10 (1877), 165.

in etwa 100 Teilen heißen Wassers, von kaltem wird es kaum aufgenommen. Wenn es aus der heiß gesättigten Lösung krystallisiert, ist es so voluminös, daß es die ganze Flüssigkeit erfüllt. In anderen organischen Lösungsmitteln ist es nicht leichter löslich als in Wasser.

Mit Kalk geglüht gibt es mit Silbernitrat nicht die Spur eines Niederschlages, deshalb ist die Säure als chlorfrei anzusehen.

1. 0·3521 g lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0398 g an Gewicht.
2. 0·1032 g lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0113 g an Gewicht.
3. 0·1518 g lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0177 g an Gewicht.
4. 0·3123 g Trockensubstanz hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0770 g Na₂SO₄.
5. 0·4248 g Trockensubstanz hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1026 g Na₂SO₄.
6. 0·3672 g Trockensubstanz hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0897 g Na₂SO₄.
7. 0·2958 g Trockensubstanz hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0726 g Na₂SO₄.
8. 0·1178 g Trockensubstanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·2096 g CO₂.
9. 0·1341 g Trockensubstanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0·2371 g CO₂ und 0·0645 g H₂O.
10. 0·1421 g Trockensubstanz, im Kupferrohr verbrannt, lieferten 0·0581 g H₂O, 0·2383 g direkte CO₂ und hinterließen 0·0243 g Na₂CO₃.
11. 0·1529 g Trockensubstanz, im Kupferrohr mit Bleichromat im Schiffchen gemischt und verbrannt gaben 0·2705 g CO₂ und 0·0650 g H₂O.
12. 0·1480 g Trockensubstanz gaben 7·4 cm³ N bei 18° und 725 mm Druck.
13. 0·2095 g Trockensubstanz gaben 11·0 cm³ N bei 16·5° und 732 mm Druck.
14. 0·1962 g Trockensubstanz gaben 10·3 cm³ N bei 13° und 723 mm Druck.
15. 0·0794 g Trockensubstanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·1321 g AgJ.

Analyse 1, 2, 3, 4, 8, 12 sind von derselben Darstellung, 5, 6, 9, 13, 15 von einer Neudarstellung, 7, 10, 11, 14 daraus nach zweimaligem Umkrystallisieren.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden				
	Na	C	H	N	2(OC ₂ H ₅)
4.	8·00	—	—	—	—
5.	7·83	—	—	—	—
6.	7·92	—	—	—	—
7.	7·96	—	—	—	—
8.	—	48·53	—	—	—
9.	—	48·22	5·38	—	—
10.	7·43	48·57	4·63	—	—
11.	—	48·25	4·76	—	—
12.	—	—	—	5·52	—
13.	—	—	—	5·87	—
14.	—	—	—	5·87	—
15.	—	—	—	—	32·48

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₆ NNa				
Na	C	H	N	2OC ₂ H ₅
8·26	47·28	5·05	5·03	32·26

Außerdem enthält das Salz 2 Moleküle Krystallwasser, die beim Trocknen bei 105° verloren gehen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₁ H ₁₄ O ₆ NNa + 2H ₂ O	1.	2.	3.
2H ₂ O	11·43	11·30	10·98	11·13

Barytsalz.

Dieses wurde dargestellt durch Zufügen von etwas überschüssigem Chlorbaryum zu einer heiß gesättigten Lösung des Natriumsalzes. Es fällt beinahe momentan aus, da es in der Hitze, noch mehr in der Kälte fast ganz unlöslich in Wasser ist. Es wurde durch Waschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat von anhaftendem Chlorbaryum gereinigt. Unter dem Mikroskop stellt es zarte Nadeln dar.

Das lufttrockene Salz verliert, bei 105° getrocknet, nicht an Gewicht.

1. 0·2046 g hinterließen nach anhaltendem Glühen 0·0589 g BaCO₃.
2. 0·1723 g hinterließen nach Abrauchen mit H₂SO₄ 0·0590 g BaSO₄.
3. 0·1318 g, im Kupferrohre verbrannt, lieferten 0·0479 g H₂O, 0·1833 g direkte CO₂ und 0·0382 g BaCO₃.
4. 0·1351 g, im Kupferrohre verbrannt, lieferten 0·0516 g H₂O, 0·1810 g direkte CO₂ und 0·0397 g BaCO₃.

3. und 4. sind aus zwei verschiedenen Darstellungen.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	Ba	C	H
1.	20·04	—	—
2.	20·15	—	—
3.	20·17	37·93	4·07
4.	20·45	38·30	4·27

Unter Berücksichtigung der durch die Analysen des Natriumsalzes wahrscheinlich gemachten Formel lassen sich die für das Baryumsalz gefundenen Analysenzahlen nur deuten, wenn man annimmt, daß das bei 105° getrocknete Salz noch 2 Moleküle Krystallwasser enthält, da sonst die C-Zahl um 2%, die Ba-Zahl um 1% niedriger gefunden wäre, als es die Berechnung verlangt. Es berechnen sich nämlich folgende Zahlen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₂H₂₈O₁₂N₂Ba</u>	Berechnet für <u>C₂₂H₂₈O₁₂N₂Ba+2H₂O</u>
Ba	21·15	20·04
C	40·63	38·50
H	4·34	4·70

Der Versuch, aus dem Barytsalz durch Kochen mit der berechneten oder überschüssigen Schwefelsäure die Säure zu isolieren, gelang nur sehr unvollkommen. Ich konnte nur so viel gewinnen, daß es zu einer Schmelzpunktbestimmung hinreichte. Es ergab sich, daß hierbei dieselbe Säure entsteht, wie sie aus dem Silbersalz auf einfachere Weise und mit besserer Ausbeute gewonnen werden kann, wie dies später beschrieben ist.

Silbersalz.

Dieses wurde in ähnlicher Weise wie das Barytsalz dargestellt, nämlich durch Zufügen von Silbernitratlösung zur heiß gesättigten Lösung des Natriumsalzes. Es fällt schon in der Hitze teilweise, vollständig beim Erkalten aus. Unter dem Mikroskop stellt es feine Nadeln dar. Beim Trocknen bei 105° verliert die lufttrockene Substanz nicht an Gewicht.

1. 0·1521 g Substanz hinterließen nach dem Glühen 0·0453 g Ag.
2. 0·1550 g Substanz, im Kupferrohre verbrannt, gaben 0·0495 g H₂O, 0·2024 g CO₂ und 0·0459 g Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₁₄O₆NAg</u>	Gefunden	
		1.	2.
Ag	29·66	29·78	29·62
C	36·26	—	35·62
H	3·87	—	3·57

Darstellung der Säure.

Wie schon früher erwähnt, lieferte ein Versuch, aus dem Barytsalz die Säure zu isolieren, nur eine äußerst geringe Ausbeute. Auch beim Natriumsalz selbst war der Erfolg nicht günstiger; dagegen eignet sich das Silbersalz hierfür besser. Dasselbe kann in zweifacher Weise auf Säure verarbeitet werden, von denen die zweite Methode bequemer ist. Man schlemmt das Silbersalz in heißem Wasser auf und fügt allmählich die berechnete Menge titrierter Salzsäure zu. Aus dem Filtrat vom Chlorsilber krystallisiert nach mäßigem Eindampfen beim Erkalten die Säure in Form feiner Nadelchen. In der zweiten Art habe ich auch das Silbersalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat vom Schwefelsilber krystallisiert die Säure gleichfalls leicht.

Die Säure schmilzt bei 195 bis 196°, in weniger reinem Zustande beginnt sie schon bei 192° flüssig zu werden. Sie ist mäßig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ziemlich leicht in verdünntem, sehr leicht in absolutem Alkohol. Auch Äther löst und entzieht auch der wässerigen Lösung die Säure.

Im lufttrockenen Zustande enthält sie $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

1. 0·1182 g verlieren, bei 105° getrocknet, 0·0037 g an Gewicht.
2. 0·1350 g verlieren, bei 105° getrocknet, 0·0045 g an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_6N + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
$\frac{1}{2}H_2O$	3·38	3·13	3·33

1. 0·1145 g Trockensubstanz, bei 105°, lieferten verbrannt 0·0546 g H_2O und 0·2166 g CO_2 .
2. 0·1010 g Trockensubstanz, bei 105°, lieferten verbrannt 0·0492 g H_2O 0·1910 g CO_2 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_6N$	Gefunden	
		1.	2.
C	51·33	51·59	51·67
H	5·88	5·33	5·49

1 ist aus dem Silbersalz durch Salzsäure, 2 durch Schwefelwasserstoff erhalten worden.

Gleichwie das Natriumsalz enthält auch die demselben zugrunde liegende Säure noch die zwei Äthoxylgruppen, die sich durch die Äthoxylbestimmung nach Zeisel nachweisen ließen.

0·1345 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·2247 g AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_6N$	Gefunden
$2OC_2H_5$	35·04	34·90

0·1993 g trockene Säure brauchen zur Neutralisation $8\cdot0\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler NaOH-Lösung, berechnet für $C_{11}H_{15}O_6N$ $7\cdot75\text{ cm}^3$. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht der Säure: gefunden 249, berechnet 257. Auch das so erhaltene Natriumsalz, das in Form feiner Nadelchen krystallisierte, wurde analysiert und stimmen die Analysenzahlen mit dem Natriumsalz von früher überein.

0·1178 g lufttrockene Substanz verloren, bei 105° getrocknet, 0·0132 g an Gewicht.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_6NNa + 2H_2O$	Gefunden
2 H ₂ O	11·43	11·20

0·1043 g bei 105° getrockneter Substanz liefern, im Kupferrohre verbrannt, 0·0470 g H₂O, 0·1770 g direkter CO₂ und 0·0196 g Na₂CO₃.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_6NNa$	Gefunden
Na	8·26	8·17
C	47·28	48·40
H	5·05	5·04

Die Lösung des Natriumsalzes zeigt folgendes Verhalten:

- Silbernitrat gibt weißen Niederschlag,
- Baryumchlorid gibt weißen Niederschlag,
- Ferrichlorid gibt intensive Rotfärbung,
- Ferrosulfat gibt weißen Niederschlag,
- Kupfersulfat gibt hellgrünen Niederschlag.

Die Säure selbst, in konzentrierter Salzsäure gelöst, gibt mit Goldchlorid spärlichen Niederschlag und dann rasch Reduktion, mit Platinchlorid etwas reichlicheren flockigen Niederschlag.