

Über die beim Alkylersatz im Äthylmalonat entstehenden Nebenprodukte

von

Dr. Telemachos Komnenos,

Privatdozent der Chemie.

Aus dem Dambergi'schen chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der
Universität in Athen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

In einer früheren Abhandlung¹ bewies ich, daß bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Äthylmalonat und nachherigem Zusatz von Jod nicht der Acetylentetracarbonsäure-äthylester $(C_2H_5OOC)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2$, sondern der Methyl-ester $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$ entsteht, welcher identisch ist mit dem von Walker² aus Natriummethylat, Methylmalonat und Jod dargestellten.

Wie ich in meiner ersten Abhandlung beschrieb, bildet sich bei der oben erwähnten Einwirkung außer dem Acetylen-tetracarbonsäuremethylester noch ein ölförmiges Produkt, welches ich für seine weitere Untersuchung aufbewahrte. Dieses ölförmige Produkt, zirka 35 g, wurde schon nach wenigen Tagen teilweise fest und durch einfaches Abgießen in der Kälte und zwölfstündiges Abtropfen trennte ich so weit wie möglich das Öl von der am Boden des Gefäßes festhaltenden krystallinischen Masse.

Untersuchung des festen Teils. Nach dem Abtropfen des Öls wurde die krystallinische Masse auf eine poröse Tonplatte gedrückt und zirka 3 Tage lang unter dem Exsikkator gelassen. Die anfangs stark gelbliche, honigartige Masse wurde

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 111 (1910).

² Soc., 67, 770.

nach dieser Zeit fast ganz weiß und schmolz bei 97 bis 98°. Zur Reinigung wurde das Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und resultierten so zirka 5 g kleine diamantglänzende, warzenförmige Kryställchen, welche bei 105 bis 108° schmolzen und unter dem Mikroskop aus sargdeckelförmigen Prismen bestanden. Die Mutterlauge dieser Krystallisationen wurde beiseite gestellt und, wie unten angegeben, weiter untersucht.

- a) 0·2002 g der Substanz lieferten 0·3415 g CO₂ und 0·0967 g H₂O.
 b) 0·2300 g der Substanz lieferten 0·3893 g CO₂ und 0·1135 g H₂O.

	Prozentische Zusammensetzung		Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₇
	<i>a</i>	<i>b</i>	
C	46·54 ₀ %	46·12 ₀ %	46·55 ₀ %
H	5·36	5·48	5·17
O	48·10	48·40	48·28
	100·00	100·00	100·00

0·2580 g der Substanz, in 12·832 g absoluten Alkohols gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·092°.

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₇
Molekulargewicht . . .	255	232

0·461 g der Substanz wurden mit 20 cm³ normaler alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und mit Phenolphthalein als Indikator der Überschuß des Alkalis durch normale Salzsäure zurücktitriert. Es wurden dazu 14·5 cm³ Säure verwendet und mithin 5·5 cm³ normaler Kalilauge zur Verseifung des Esters verbraucht.

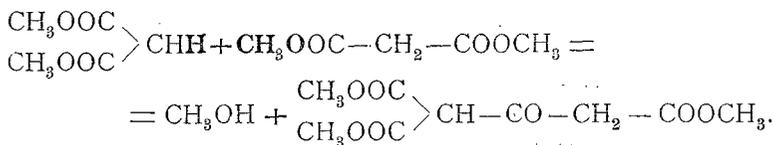
	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₂ O ₇ (Basität III)
Verseifungszahl	704	724

0·6155 g der Substanz, nach mehrstündigem Erhitzen bei 100°, haben gar nicht an Gewicht verloren; mithin enthält die Substanz kein Krystallwasser.

Mit Phenylhydrazin konnte ich ein Hydrazon erhalten, d. h. es bildeten sich am folgenden Tage einige Kryställchen, welche bei 125° schmolzen. Ein anderer Teil der ursprünglichen Substanz wurde verseift, dann mit Salzsäure bis zur Trockne verdampft und mit Äther ausgezogen. Der Ätherauszug hinterließ eine Säure,¹ welche bei 151° schmolz und sofort reichlich Gas entwickelte.

Aus allen diesen Ergebnissen geht hervor, daß die bei 105 bis 108° schmelzende Substanz die Formel $C_9H_{12}O_7$ besitzt, daß sie der Ester einer dreibasischen Säure ist und daß sie folglich auch eine Ketongruppe enthalten muß. Da sie aber aus dem Ölprodukte der Darstellung von $(CH_3OOC)_2CH-CH(COOCH_3)_2$ aus CH_3ONa und Methylmalonat² stammt, wird sie jedenfalls in einem engen Verhältnis zu diesem Körper stehen. Die Formel des Methylmalonats ist $C_5H_8O_4$ und verdoppelt $C_{10}H_{16}O_8$; wenn man von dieser zweiten Formel die oben gefundene abzieht, so erhält man als Differenz CH_4O , d. h. von 2 Molekülen Malonsäuremethyl ester spaltet sich 1 Molekül Methylalkohol und bildet sich der Körper $C_9H_{12}O_7$ nach der Gleichung $2C_5H_8O_4 = C_9H_{12}O_7 + CH_4O$.

Nun fragt sich: Wie ist diese Methylalkoholabspaltung geschehen? Dieselbe kann nur so stattgefunden haben, indem das eine Wasserstoffatom der $>CH_2$ -Gruppe des einen Moleküls $CH_2(COOCH_3)_2$ mit einer, gleichviel welchen, $-OCH_3$ -Gruppe des anderen Moleküls als Methylalkohol ausgetreten ist. Der Vorgang ist also nur so denkbar:



Der auf diese Weise gebildete Körper kann also nur der α, γ, γ -Acetontricarbonsäuremethyl ester sein, welcher unbekannt ist.

¹ Von dieser Säure 0.182 g in Wasser gelöst, brauchten zur Neutralisation 2.3 cm³ normaler Kalilauge, das entspricht einer Säurezahl 707, welche mit der Verseifungszahl des Esters gut stimmt und beweist, daß bei der Verseifung und nach dieser die zugrunde liegende Säure unzersetzt geblieben ist.

² Gebildet aus dem Äthylmalonat (siehe meine frühere Abhandlung).

Der Äthylester, dargestellt von Willstätter¹ durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureäthylester bei 70 bis 90°, ist ein bei 182 bis 183° siedendes Öl; das Kaliumsalz krystallisiert in Prismen, das Kupfersalz in Nadeln, welche bei 83 bis 85° schmelzen, und die alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Alle diese Eigenschaften besitzt mein Körper $C_9H_{12}O_7$ nicht und ich glaube nicht, daß man den Unterschied auf die Anwesenheit der CH_3 -Gruppen statt der im Willstätter'schen Körper befindlichen C_2H_5 -Gruppen zurückführen muß. Man könnte eher annehmen, daß hier vielleicht eine Isomerie vorliegt, welche durch die Enolform desselben Körpers zu erklären ist.

Die Mutterlaugen der Krystallisationen von Acetontricarbonsäuremethylester $C_9H_{12}O_7$ wurden vereinigt, durch Eindampfen auf dem Wasserbade bis zum kleinen Volumen gebracht und der Krystallisation überlassen. Nach 2 Tagen haben sich einige Krystalle ausgeschieden, gleichzeitig bemerkte ich aber, daß der größte Teil sich ölförmig ausscheidet. Nun trennte ich die ausgeschiedenen Krystalle, reinigte sie durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol und erhielt so zirka 0·9 g eines bei 120° schmelzenden Krystallpulvers, welches unter dem Mikroskop aus länglichen Tafeln und länglichen Prismen bestand und welches sich aus der Elementaranalyse als gleichzusammengesetzt mit dem $C_9H_{12}O_7$ erwies, denn 0·201 g desselben lieferten 0·3432 g CO_2 und 0·098 g H_2O .

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
C	46·560%	46·550%
H	5·41	5·17
O	48·03	48·28

Die Menge der Substanz erlaubte keine weiteren Versuche. Freilich liegt im Schmelzpunkt und in der Krystallform ein ziemlicher Unterschied, welcher wohl auf eine Isomerie der Enolform des Acetontricarbonsäureesters $(CH_3OOC)_2CH-C(OH)=CH-COOCH_3$ zurückzuführen ist.

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. 32, 1273, 1277.

Die Mutterlaugen der obigen Krystallisationen wurden vereinigt und auf dem Wasserbade so weit eingedampft, daß bloß ein Öl hinterblieb. Dieses Öl, eine Woche lang unter dem Exsikkatorium gelassen, erstarrte zu einer harten Krystallmasse, welche an der Luft wieder feucht wurde. Umkrystallisieren dieser Masse war nicht möglich, denn beim Erkalten seiner in der Wärme übersättigten Lösungen schieden sich Öltropfen und keine Krystalle aus. In kochendem Wasser gelöst, bildeten sich nach 3 Tagen weiße Krystalle; dabei ist aber zu bemerken, daß die Flüssigkeit gleich nach dem Erkalten trüb wurde und sich ölige Tropfen ausschieden, welche nachher zu runden gelblichen Krystallmassen erstarrten und bei 75° schmolzen (ganz klar bei 105°); bei 210° fing eine Gasentwicklung an. Diese Krystalle, in Benzol gelöst durch Zusatz von Petroläther, schieden sich nach 3 bis 4 Tagen als eine amorphe, sich fettig fühlende, weiße, krystallinische Kruste ab, welche bei 75° schmolz (klar bei 85°) und unter dem Mikroskop rundliche amorphe Massen und nur wenige Prismen zeigte. Ich erhielt so zirka 5 g von dieser Substanz, welche, wie folgt, untersucht wurde.

0·2347 g der Substanz lieferten 0·4082 g CO₂ und 0·1177 g H₂O.

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₉
C	47·43%	47·36%
H	5·57	5·26
O	47·00	47·38
	100·00	100·0

0·4035 g der Substanz, in 10·9365 cm³ absoluten Alkohols gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·140°.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₉
Molekulargewicht ...	308·5	304

0·4415 g der Substanz, mit 20 cm³ normaler Kalilauge verseift, wurden durch 15·8 cm³ normaler Salzsäure neutralisiert, d. h. es wurden 4·2 cm³ normaler Kalilauge zur Verseifung des Esters verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_9$ (Basität III)
Verseifungszahl.....	532	552

Mit Phenylhydrazin gibt die Verbindung sogleich nach dem Erkalten einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop schön gruppierte, feine Nadeln darstellt, die bei 108 bis 110° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen und bei 170° lebhaft Gas entwickeln; folglich enthält die Verbindung CO-Gruppen.

Salze. 1 g der Substanz wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es bildete sich sofort nach dem Erwärmen das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz in glänzenden Wärczchen, welche unter dem Mikroskop große prismatische Krystalle darstellten. Dieses wurde filtriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und unter dem Exsikkator getrocknet.

Kaliumsalz. 0·4589 g des unter dem Exsikkator getrockneten Salzes gaben beim Erwärmen auf 110° 0·0212 g ab und der Rückstand, mit Schwefelsäure geglüht, hinterließ 0·320 g K_2SO_4 , entsprechend 0·1434 g K.

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_9H_7O_9K_3 + H_2O$
K	31·240%	31·1%
H ₂ O	4·61	4·3

Kupfersalz. Ein Teil des Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst und durch Kupfersulfatlösung das sehr unlösliche Kupfersalz gefällt. 0·4264 g des an der Luft und unter dem Exsikkator getrockneten Kupfersalzes gaben beim Erwärmen auf 110° 0·0407 g ab und der Rückstand hinterließ beim Glühen 0·1795 g CuO, entsprechend 0·145 g Cu.

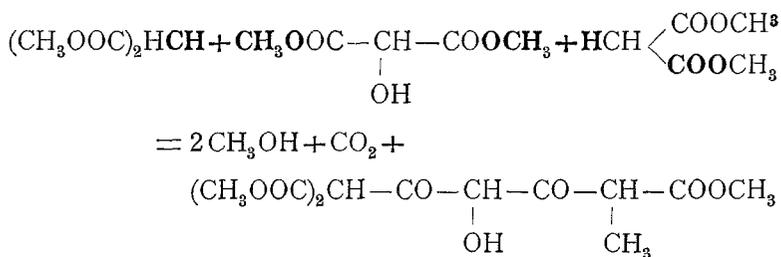
	Zusammensetzung	Berechnet für $(C_9H_7O_9)_2Cu_2 + 3Cu(OH)_2 + 6H_2O$
Cu	37·690%	37·870%
H ₂ O	9·61	9·73

Aus allen diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß diese Substanz $C_{12}H_{16}O_9$ der Methylester einer tribasischen

Ketonsäure ist, deren Formel nach Ersatz der drei CH_3 -Gruppen durch H die folgende ist: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_9$, d. h. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3(\text{COOH})_3$, und die drei Sauerstoffatome bilden ganz oder zum Teil die Carboxylgruppen, welche ja durch die Hydrazondarstellung konstatiert wurden.

Die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$ kann nur aus 2 Molekülen Methylmalonat und 1 Molekül Methyltartronat¹ entstanden sein, und zwar durch Abspaltung von 2 Molekülen CH_3OH und 1 Molekül CO_2 nach der Gleichung $2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9 + 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$.

Aber auf welche Weise hat die Kondensation stattgefunden? Es gibt genügende Anhaltspunkte, um auch darüber eine Erklärung zu geben, da der gebildete Ester einer dreibasischen Säure gehören muß, nämlich



und der so gebildete Körper wäre ein α -Methyl- γ -Oxy- $\alpha\alpha\alpha$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester.

Freilich gibt es bei dieser Kombination auch andere Isomeriefälle in der Stellung der Gruppen OH und CH_3 ; dies ist aber nach meiner Ansicht die wahrscheinlichste. Ich hoffe übrigens, über diesen Körper künftig weiteres berichten zu können.

Aus dem Filtrat der Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$ werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade wieder Öltropfen ausgeschieden; nun wurde vorsichtig so viel warmes Wasser zugesetzt, daß sich diese Öltropfen eben lösten. Nach 2 Tagen schieden sich gelblichweiße Krystallmassen aus, welche, wie

¹ Die Bildung dieses Körpers ist sehr leicht denkbar, wenn man bedenkt, daß er aus Natriummethylmalonat, Jod und Wasser leicht darstellbar ist.

oben aus der Benzollösung durch Petroläther gefällt, noch zirka 2 g desselben Produktes $C_{12}H_{16}O_9$ lieferten.

Das neue Filtrat wurde nun auf dem Wasserbade ganz abgedampft und das Öl samt dem nach mehreren Tagen unter dem Exsikkator abgeschiedenen festen Produkte wurde auf eine Tonplatte gedrückt. Ich erhielt so zirka 2 g einer gelblich-weißen Krystallmasse, welche bei 75° schmolz und folglich aus demselben Ester $C_{12}H_{16}O_9$ bestand.

Untersuchung des ölförmigen Teils.

Dieses wie oben isolierte Öl betrug zirka 40 g und wurde in Benzol gelöst, die Lösung in Fraktionskolben gebracht und destilliert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels stieg das Thermometer sofort über 200° und destillierten bei 285° nur 5 bis 6 cm^3 , während alles übrige bei 285 bis 300° unzersetzt überging. Das über 285° siedende (zirka 40 cm^3), schwach gelbliche Produkt erstarrte beim Erkalten zu einer weichen butterartigen Krystallmasse, welche, nach zweitägigem Stehen unter dem Exsikkator aus kochendem, stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, leichte, nadelförmige Krystalle bildete, welche bei 97° schmolzen und unter dem Mikroskop dünne, ganz reine Nadeln und keine Prismen zeigen. Diese Krystalle wurden nun abfiltriert, ausgezogen, mit wenig Wasser gewaschen, dann getrocknet und zum zweiten Male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildeten sie feine, leichte, seidenglänzende Nadeln, welche dem Chinarsulfat ganz ähnlich aussehen, neutral reagieren und bei 95° schmelzen. Es resultierten so 5 g des reinen Produktes, welches, wie folgt, untersucht wurde.

- a) 0.2378 g der Substanz lieferten 0.4034 g CO_2 und 0.1145 g H_2O .
 b) 0.1850 g der Substanz lieferten 0.3152 g CO_2 und 0.0890 g H_2O .

	Prozentische Zusammensetzung		Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
	a	b	
C	46.260/0	46.460/0	46.550/0
H	5.26	5.08	5.17
O	48.48	48.46	48.28
	100.00	100.00	100.00

0·2495 g der Substanz, in 9·735 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt derselben um 0·135°.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$
Molekulargewicht . . .	223	232

0·4891 g der Substanz, nach tagelangem Erhitzen bei 100°, wurden nicht um ein Milligramm leichter, folglich ist kein Krystallwasser enthalten.

0·5911 g der Substanz wurden in 20 cm^3 normaler, alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und mit Phenolphthalein als Indikator durch 11·64 cm^3 normaler Salzsäure zurücktitriert, brauchten also zur Verseifung 8·36 cm^3 normaler Kalilauge.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_7$	
		Basität III	Basität IV
Verseifungszahl . . .	792	724	965

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß diese Substanz $C_9H_{12}O_7$ isomer ist mit dem am Anfang beschriebenen Acetontricarbonsäuremethylester, er unterscheidet sich aber von ihm durch seine Krystallform sowie durch seinen Schmelzpunkt.

Um diese Isomerie weiter verfolgen zu können, stellte ich das Kalium- und Kupfersalz dieser Verbindung dar. Zu diesem Zwecke verseifte ich zirka 1 g der Substanz in warmem, absolutem Alkohol, gelöst mit alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sich das Kaliumsalz sofort als unlöslich in Alkohol in Form glänzender, krystallischer Masse auf der Wandung des Gefäßes abschied. Es wurde filtriert, durch absoluten Alkohol gut ausgewaschen und in der Luft getrocknet.

0·1788 g des so dargestellten Kaliumsalzes¹ wurden beim Erwärmen auf 110° um 0·0042 g leichter und der Rückstand, mit Schwefelsäure geglüht, hinterließ 0·1472 g K_2SO_4 , entsprechend 0·066 g K.

¹ Unter dem Mikroskop stellte es große tafelförmige Krystalle und nur wenige kleine prismatische Nadeln dar.

	Zusammensetzung	Berechnet für $C_6H_3O_7K_3 + \frac{1}{2}H_2O$
K	37·80%	38·46%
H ₂ O	2·56	2·79

Ein Teil des wie oben dargestellten Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst, durch Kupfersulfatlösung gefällt und das gebildete Kupfersalz ¹ nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Exsikkator analysiert.

0·2740 g des Kupfersalzes, auf 110° erwärmt, wurden um 0·034 g leichter und geglüht hinterlassen sie 0·1001 g CuO, entsprechend 0·0793 g Cu.

	Zusammensetzung	Berechnet für $(C_6H_3O_7)_2Cu_3 + 4H_2O$
Cu	33·25%	33·57%
H ₂ O	12·78	12·79

Ein anderer Teil des Kaliumsalzes wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure in kleinem Überschuß versetzt, dann auf dem Wasserbade getrocknet und der Rückstand mit Äther extrahiert. Es hinterblieb nach Verdampfen des Äthers ein öliger Rückstand, welcher den nächsten Tag zu einer scheinbar amorphen, weißen Masse halb erstarrte. Nach dem Trocknen auf einem Tontellerstück bildete er eine klebrige, sehr hygroskopische Masse,² welche bei 125°, ohne vorher zu schmelzen, lebhaft Gasentwicklung zeigte.

Ein anderer Teil des Esters, mit Phenylhydrazin behandelt, lieferte ein Hydrazon, welches bei 117 bis 120° schmilzt und bei 135° reichlich Gas entwickelte. Dieses Hydrazon zeigt unter dem Mikroskop prismatische Nadeln und Tafeln. Die Isomerie dieses Körpers mit dem zuerst beschriebenen C₉H₁₂O₇ wurde auch folgenderweise bewiesen: Zirka gleiche Teile von beiden

¹ Dieses, warm gefällt, zeigte unter dem Mikroskop kleine grünliche, prismatische Kryställchen, kalt runde, grünliche, befleckte Körperchen, welche Eiterkörperchen täuschend ähnlich sehen.

² Von dieser Säure brauchten 0·0437 g nach dem Trocknen im Exsikkator zur Neutralisation 6·3 cm³ $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge, d. h. es wurde gefunden die Säurezahl 784, welche mit der gefundenen (792) Verseifungszahl gut stimmt und beweist, daß bei der Verseifung und dem Freimachen der Säure dieselbe unzersetzt geblieben ist.

Substanzen schmolzen nach gehörigem Mischen bei 87° , d. h. der Schmelzpunkt wurde um 8° niedriger als der des leichter schmelzbaren Körpers.

Die Mutterlaugen der obigen Krystallisationen wurden auf dem Wasserbad eingengt; ich konnte aber so keine weiteren Krystalle erhalten, vielmehr bildete sich am Boden der Schale eine Ölschicht, welche auch bei zweitägigem Aufbewahren nicht fest wurde. Nun dampfte ich das Wasser ganz ab und das hinterbliebene Öl ließ ich unter dem Exsikkator 8 Tage lang stehen. Es wurde teilweise fest, die Krystalle wurden auf ein trockenes Filter gebracht und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so zirka 1 g kleine nadelförmige Krystalle, welche bei 125° schmolzen, unter dem Mikroskope große nadelförmige, befleckte Stücke sowie kleine prismatische Nadeln bildeten und folgenderweise untersucht wurden.

0·2147 g der Substanz lieferten 0·3632 g CO_2 und 0·1128 g H_2O .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$
C	46·13%	45·80%
H	5·85	5·36
O	48·02	48·84
	100·0	100·0

0·1402 g der Substanz, gelöst in 11·7698 g absolutem Alkohol, erhöhten den Siedepunkt desselben um $0\cdot05^\circ$.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$
Molekulargewicht ...	278	262

0·427 g der Substanz, mit 20 cm^3 norm. alkoholischen Kalilauge verseift, forderten zur Neutralisation $13\cdot8\text{ cm}^3$ normaler Salzsäure, mithin wurden zur Verseifung $6\cdot2\text{ cm}^3$ normaler Kalilauge verbraucht.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$ (Basität IV)
Verseifungszahl...	815	854

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß diese Substanz die Formel $C_{10}H_{14}O_8$ hat und der Ester einer vierbasischen Säure ist, folglich identisch ist mit dem aus denselben Materialien von mir dargestellten Acetylentetracarbonsäuremethylester $\begin{matrix} CH_3OOC \\ CH_3OOC \end{matrix} \rangle CH-CH \langle \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$, nur sein Schmelzpunkt (125°) stimmt nicht gut mit dem von jenem (135°); das ist aber nach meiner Ansicht auf die Tatsache zurückzuführen, daß der bei 125° schmelzende nicht genügend rein ist,¹ wie übrigens auch aus obigen Analysenzahlen ersichtlich ist.

Die Mutterlaugen des bei 125° schmelzenden Acetylentetracarbonsäureesters wurden mit dem ersten ölförmigen Filtrat bis zur Ölkonsistenz eingedampft und nach 3 bis 4 Tagen erstarrte sie zu einer butterartigen Masse, die aus keinem Lösungsmittel krystallisierbar war, da bei allen statt Krystalle immer ein Öl ausschied. Es wurde also die ganze Masse auf trockene, sehr saubere Tonteller gestrichen, um so die Krystalle von dem Öl zu trennen, unter dem Exsikkator mehrere Tage gelassen, dann die Krystalle mit einer Spatel gesammelt. Diese wurden nachher zweimal aus warmem Wasser umkrystallisiert und bildeten kleine Nadeln, welche bei 85 bis 87° schmolzen und unter dem Mikroskop große befleckte Nadelstücke und prismatische Krystalle zeigten.

0·1876 g der Substanz lieferten 0·3200 g CO_2 und 0·0860 g H_2O .

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$
C	46·520/10	46·410/10
H	5·09	4·97
O	48·39	48·62
	100·00	100·00

¹ In meiner früheren Abhandlung erwähnte ich, daß auch der Acetylentetracarbonsäuremethylester, wenn er nicht genügend rein ist, viel niedriger schmilzt.

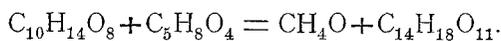
0·1634 g der Substanz, in 8·6066 g absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um 0·067°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$
Molekulargewicht . . .	331·5	362

0·310 g der Substanz, mit 20 cm^3 normaler alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wurden durch 15·7 cm^3 normaler Salzsäure neutralisiert, mithin zur Verseifung 4·3 cm^3 normaler Kalilauge verbraucht.

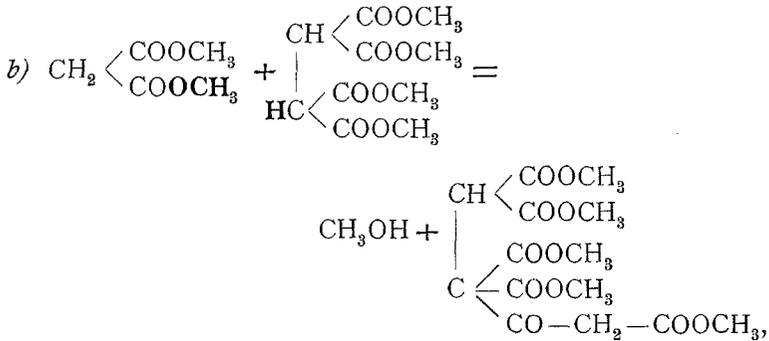
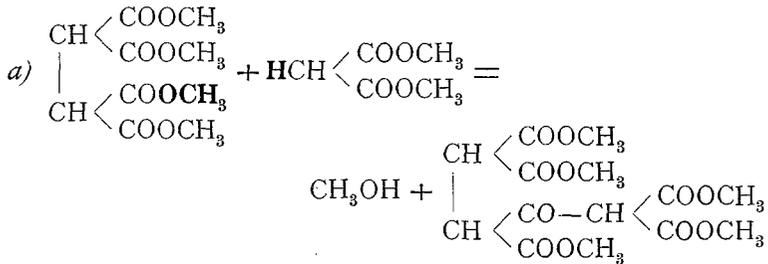
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_{11}$ (Basität V)
Verseifungszahl . . .	776·7	773·5

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß diese Substanz der Formel $C_{14}H_{18}O_{11}$ der Ester einer fünfbasischen Säure ist. Da sie aber 11 Sauerstoffatome besitzt, so kann man mit Sicherheit behaupten, daß sie auch eine CO-Gruppe enthält und daß sie der Ester einer Monoketonpentacarbonsäure ist, denn für fünf Carboxylgruppen sind ja 10 Sauerstoffatome nötig und so viel zeigt auch die Verseifungszahl, folglich gehört das elfte zu einer Ketongruppe. Da aber die Substanz ihrer Entstehung nach mit dem Acetylentetracarbonsäuremethylester und dem Malonsäuremethylester in engem Zusammenhang steht, kann man seine Konstitutionsformel so erklären, daß sich von 2 Molekülen dieser zwei Ester 1 Molekül Methylalkohol abgespalten hat und daß die Kondensation nach folgender Gleichung stattgefunden hat:



Diese Methylalkoholabspaltung aber kann nur auf zwei Arten geschehen: entweder aus dem H der $>CH_2$ -Gruppe des Malonats und einer (gleichviel welcher) der vier $-OCH_3$ -Gruppen des Tetracarbonsäureesters oder aus dem H (gleichviel

welchem) der Gruppe CH—CH des Tetracarbonsäureesters und der einer CH₃O-Gruppe des Malonats, nämlich:



d. h. nach der ersten Auffassung, welche ich viel wahrscheinlicher finde, da bei ihr kein Kohlenstoffatom mit drei CO-Gruppen verbunden ist, was, wie bekannt, zu unbeständiger Verbindung Anlaß gibt, wäre die Verbindung ein $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanonpentacarbonsäuremethylester, nach der zweiten ein $\alpha, \gamma, \gamma, \delta, \delta$ -Butanonpentacarbonsäuremethylester. Die Quantität der Substanz war leider eine sehr kleine, um dies durch weitere Versuche festzustellen.

Die Tonplattenstücke, auf welchen die Verbindung C₁₄H₁₈O₁₁ gestrichen und welche alles Öl aufgesogen haben, wurden in kleine Stücke zerschlagen, in weithalsigen Flaschen 3 Tage lang mit Äther bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und der Ätherauszug nach freiwilligem Verdunsten des Äthers (es

hinterblieben zirka 10 cm^3) in einem kleinen Fraktionskölbchen destilliert. Ich erhielt so folgende Fraktionen:

bis 265° $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$, Geruch nach Malonsäureester,
 265 bis 285° . . . 2 cm^3 , nach Erkalten wenige Krystalle,
 285 bis 295° . . . 5 cm^3 , nach Erkalten halbfest,
 295 bis 300° . . . $1\frac{1}{2} \text{ cm}^3$, nach Erkalten fest.

Von der Fraktion 295 bis 300° schmolz eine kleine Probe nach dem Saugen auf einem Tonplattenstück bei 85° .

$0\cdot4274 \text{ g}$ der Substanz lieferten $0\cdot7775 \text{ g CO}_2$ und $0\cdot215 \text{ g H}_2\text{O}$.

	Prozentische Zusammensetzung	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$
C	$49\cdot61\frac{0}{10}$	$50\cdot000\frac{0}{10}$
H	5·59	5·55
O	$44\cdot80$	$44\cdot45$
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

$0\cdot6961 \text{ g}$ der Substanz, in $12\cdot2239 \text{ g}$ absolutem Alkohol gelöst, erhöhten den Siedepunkt desselben um $0\cdot232^\circ$.

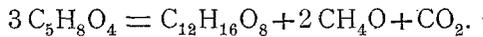
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$
Molekulargewicht . . .	287·2	288

$1\cdot065 \text{ g}$ der Substanz (Fraktion $285\text{—}295^\circ$), mit 20 cm^3 absolutem Alkohol verseift, wurden durch $8\cdot5 \text{ cm}^3$ normale Salzsäure neutralisiert, folglich wurden zur Verseifung $11\cdot5 \text{ cm}^3$ normale Kalilauge verbraucht.

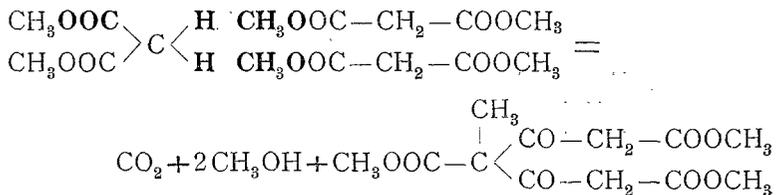
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (Basität III)
Verseifungszahl . . .	604	583

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß das bei 285 bis 300° siedende Öl aus einem allmählich erstarrenden Ester einer dreibasischen Säure der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ besteht. Da er aber 8 Sauerstoffatome im Moleküle hat, so gehören wohl die

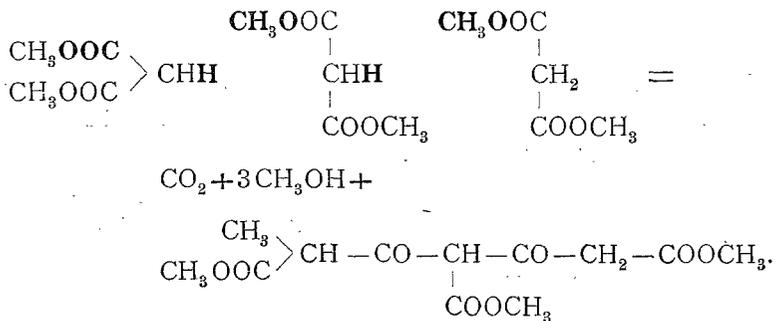
übrigen zwei den Ketongruppen. In der Tat konnte ich aus der Substanz ein Hydrazon darstellen, welches bei 110° schmolz. Der Ester $C_{12}H_{16}O_8$ kann nur aus 3 Molekülen Methylmalonat durch Abspaltung in 2 Moleküle Methylalkohol und 1 Molekül Kohlendioxyd entstanden sein nach der Gleichung



Demnach ist der Vorgang auf zwei möglichen Weisen denkbar, entweder so, daß beide H-Atome derselben CH_2 -Gruppe des einen Moleküles Methylmalonat mit den zwei CH_3O -Gruppen der zwei anderen Methylmalonatmoleküle als CH_3OH austreten und im ersten Moleküle noch CO_2 abspalten:



oder, was mir viel wahrscheinlicher erscheint, daß abwechselnd das eine H-Atom der einen CH_2 -Gruppe des einen Methylmalonatmoleküls mit der CH_3O -Gruppe des anderen als CH_3OH austreten und außerdem vom ersten Molekül, welches noch beide Carboxylgruppen enthält, CO_2 abgespalten wurde:



Nach der ersten Auffassung wäre dann der Körper ein γ -Methyl- $\alpha\gamma\varepsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester, nach der zweiten ein α -Methyl- $\alpha\gamma\varepsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester sein.

Zusammenfassung.

Aus den oben erwähnten Versuchen sowie aus meiner früheren Abhandlung geht hervor, daß bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Äthylmalonat, Methylalkohol und Natriummethylat sich folgende Körper bilden:

1. vorwiegend der Methylester der Acetylentetracarbonsäure $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$;

2. in genügender Menge ein Ester $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, d. h. α, γ, γ -Acetontricarbonsäuremethylester $(\text{CH}_3\text{OOC})_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$;

3. in kleiner Menge ein Ester $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, nicht identisch mit dem vorigen;

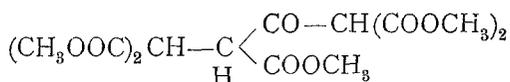
4. in genügender Menge ein Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9$, d. h. ein α -Methyl- γ -Oxy- $\alpha\varepsilon\varepsilon$ -Acetylacetontricarbonsäuremethylester



5. in genügender Menge ein Ester $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$, welcher wohl isomer, aber nicht identisch mit dem 2. ist;

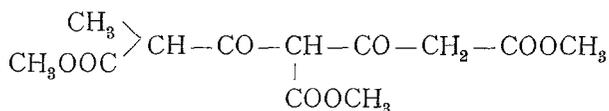
6. in kleiner Menge ein Ester $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8$, welcher wohl identisch mit dem 1. ist;

7. in kleiner Menge ein Ester $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, welcher wohl $\alpha, \alpha, \gamma, \delta, \delta$ -Butanontetracarbonsäureester



ist;

8. in sehr kleiner Menge ein Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, welcher wohl α -Methyl- $\alpha\gamma\varepsilon$ -Acetylacetontricarbonsäureester



ist.

Sehr bemerkenswert ist, daß ich bei der Untersuchung aller dieser Nebenprodukte niemals eine Äthylgruppe nachweisen konnte, obschon mein ursprüngliches Material Äthylmalonat war. Diese Tatsache beweist meine früher dargelegte

Meinung, daß bei dieser Einwirkung die Äthylgruppe des Äthylmalonats völlig durch Methyl ersetzt wurde und nach diesem Ersatz alle obigen Nebenreaktionen stattfanden.

Nun werde ich nächstens die Ersetzbarkeit auch bei anderen Estern verfolgen und hoffe, darüber bald berichten zu können.
