

Über die Darstellung der Methylpropylelessigsäure aus Acetessigester und Malonsäurediäthylester und die Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze dieser Säure und der Trimethylelessigsäure

VON

Eduard Stiassny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1891.)

Vorliegende Arbeit schliesst sich an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Löslichkeit von Salzen der fetten Säuren an. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der von Raupenstrauch¹ beschriebenen Methode mit den angegebenen Apparaten ausgeführt.

Um eine Gewähr für die vollständige Sättigung (jedoch nicht Übersättigung) der Lösungen zu haben, wurden die Bestimmungen stets nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Schwer lösliche Salze wurden längere Zeit geschüttelt als leicht lösliche. Die nach beiden Methoden erzielten Resultate stimmen meist in befriedigender Weise überein.

Die Gewichtstheile Salz, welche mit 100 Gewichtstheilen Wasser eine gesättigte Lösung bilden, sind als Löslichkeitszahlen angeführt.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum umgerechnet.

Methylpropylelessigsäure.

Darstellung aus Acetessigester.

Ich schicke voraus, dass die auf diesem Wege gewonnene Säure wegen ihrer geringen Menge von mir zu Löslichkeits-

¹ Monatshefte für Chemie, 1885, S. 533.

bestimmungen nicht verwendet wurde; wenn ich nichtsdestoweniger die Darstellung beschreibe, so geschieht dies wegen der von mir bei dieser Gelegenheit beobachteten, immerhin auffälligen Verdrängung des Äthyls der Carbäthoxylgruppe des Esters durch Methyl.

Den Ausgangspunkt bildete ein mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellter Propylacetessigester. Derselbe wurde gereinigt, fractionirt und der von 206—209° übergehende Antheil zur Methylierung verwendet.

Die Methylierung wurde durch Eintragen des Esters in die Auflösung der eineinhalbfachen theoretischen Menge metallischen Natriums in der zehnfachen Menge absoluten Methylalkohols und Zufügen der entsprechenden Menge Jodmethyl zu dem gebildeten Natriumpropylacetessigester ($\text{CH}_3\text{—CO—CNa}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$) bewirkt.

Nach beendigter Reaction wurde der alkylirte Acetessigester in der üblichen Weise rein abgeschieden. Die bei der Fractionirung von 200—205° übergehende Hauptmenge wurde analysirt.

I. 0·2170 g Substanz gaben 0·4973 g CO_2 und 0·1845 g H_2O .

II. 0·4203 g Substanz gaben 0·9666 g CO_2 und 0·3565 g H_2O .

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$
C	62·48	62·71%	62·79%
H	9·44	9·42	9·3

Diese Analyse hat demnach keineswegs die für den erwarteten Methylpropyl-Acetessigsäure-Äthylester erwarteten Zahlen

C	64·51%
H	9·68

ergeben; hingegen stimmen die Werthe mit der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, welche dem Propylacetessigsäure-Äthylester oder Methylpropylacetessigsäure-Methylester zukommt, in befriedigender Weise überein.

Auch der Siedepunkt der Verbindung ist von dem des ursprünglichen Propylacetessigesters nicht wesentlich verschieden.

Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden metameren Verbindungen vorläge, wurde das Product mit concentrirter

alkoholischer Kalilauge zerlegt. Das Verseifungsproduct wurde in Wasser gelöst, durch Ausschütteln mit Äther vom unzersetzt gebliebenen Ester und einer Menge nebenher entstandenen Ketons befreit und mit Schwefelsäure neutralisirt. Hierauf wurde die gebildete dialkylierte Essigsäure durch fractionirte Destillation mit stets ungenügenden Mengen Schwefelsäure von der nebenbei entstandenen Essigsäure getrennt. Es enthielten die zuletzt übergegangenen Fractionen reine Essigsäure, die mittleren stellten ein Gemisch von Essigsäure und einer Säure von höherem Moleculargewicht dar, während die ersteren zwei Fractionen aus reiner Methylpropylessigsäure bestanden.

Die Silberbestimmung der beiden ersten Fractionen ergab folgende Resultate:

I. Analyse. 0·2841 g Silbersalz hinterliessen 0·1370 g Ag.

II. Analyse. 0·1821 g Silbersalz hinterliessen 0·0883 g Ag.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_5H_9O_2Ag$
Ag	48·22 48·47%	48·43%

während für das propylessigsäure Silber

$$C_5H_9O_2Ag \dots\dots\dots Ag = 51·67\%$$

sich berechnen.

Es unterliegt hiemit keinem Zweifel, dass durch die Verseifung der Verbindung $C_9H_{16}O_3$ Methylpropylessigsäure entstanden ist.

Daraus ergibt sich weiter der Schluss, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung nicht bloss H der Methingruppe durch Methyl ersetzt, sondern auch das Äthyl der Carbäthoxylgruppe verdrängt wurde.

Methylpropylessigsäure aus Malonsäurediäthylester.

Da die auf eben beschriebene Weise entstandene Methylpropylessigsäure für die vorzunehmenden Versuche nicht ausreichte, so wurde diese Säure aus Malonsäurediäthylester dargestellt.

Ich versuchte die Darstellung nach der von Conrad und Bischoff¹ angegebenen Methode, welche auf der Einwirkung von Natriumalkoholat und Jodalkyl auf Malonsäurediäthylester beruht. Die Reaction verläuft in der bekannten Weise. Zur Ausführung der Operation wurde (analog den Angaben von Conrad und Bischoff) in einem Kolben eine Lösung von Natriumäthylat frisch bereitet und durch einen Habntrichter der Malonsäureester und unmittelbar darauf das Jodpropyl eingetragen (beides genau den molecularen Mengen entsprechend). Binnen kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit durch abgeschiedenes Jodnatrium und kam in lebhaftes Kochen.

Dabei wird, selbst wenn man die Vorsicht anwendet, die Flüssigkeit nur in geringen Partien zutropfen zu lassen, durch das heisse Natriumäthylat der Malonsäureester zum grössten Theile verseift und die Ausbeute an alkylirtem Malonsäureester dadurch wesentlich herabgedrückt. Der Versuch, durch starke äussere Kühlung dem vorzubeugen, misslang insoferne, als in Folge dessen ein erheblicher Theil des Malonsäureesters der Alkylierung entging und die Reaction zwischen dem Natriumäthylat und Jodalkyl sich vollzog.

Nach mehreren negativen Versuchen hat sich schliesslich als am zweckmässigsten erwiesen, den mit Jodalkyl bereits früher vermischten Malonsäureester in mässig grossen Portionen in das Natriumäthylat einzutragen und äussere Kühlung nur anzuwenden, wenn die Reactionswärme sich zum lebhaften Sieden gesteigert hatte.

Auf diese Weise gelang es, sowohl die Verseifung hintanzuhalten, als auch einer zwischen Jodalkyl und Natriumäthylat stattfindenden secundären Reaction vorzubeugen. Die Ausbeute war in diesem Falle eine ziemlich gute.

Im Übrigen wurde das Verfahren von Conrad und Bischoff beibehalten.

Der entstandene Propylmalonsäureester wurde durch Zusatz von Wasser von der Jodnatriumlösung befreit, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging von 219—222° über und bestand aus einem Propylmalonsäure-

¹ Liebig's Annalen, 204, S. 121.

ester, wie die Analyse des Esters, sowie der nach geschעהener Verseifung isolirten Propylmalonsäure zeigte.

Nunmehr wurde die Methylierung in derselben Weise vorgenommen, indem bloss der grösseren Flüchtigkeit des Jodmethyls Rechnung tragend, die Portionen verringert wurden. Obwohl diesmal Natriumäthylat und Jodmethyl im Überschusse zugegeben wurden, gelangte ich nach der ersten Methylierung noch nicht zu reinem Producte, sondern zu einem Gemisch von Propyl- und Methylpropylmalonsäureester, welche durch Fractioniren nicht zu trennen waren, da der Siedepunkt beider Körper in kaum merklicher Weise differirt.

Erst nach wiederholter Methylierung gewann ich den bisher unbekannten Methylpropylmalonsäureester.

Die von 220—223° übergehende Hauptfraction wurde analysirt.

I. Analyse: 0.2936 g Substanz gaben 0.6566 g CO₂ und 0.2354 g H₂O.

II. Analyse: 0.2601 g Substanz gaben 0.5808 g CO₂ und 0.2114 g H₂O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₁ H ₂₀ O ₄
C	60.99	60.89%	61.11%
H	8.91	9.03	9.26

Hierauf wurde der Methylpropylmalonsäureester mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus dem mit Salzsäure neutralisirten Gemisch fiel auf Zusatz von Chlorcalcium das Calciumsalz der Methylpropylmalonsäure aus. Bei der Verseifung wurde die bereits von Conrad und Bischoff erwähnte Thatsache bestätigt gefunden, dass die dialkylirten Malonsäureester sich schwieriger und langsamer verseifen als die monoalkylirten.

Das Calciumsalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei die bedeutend grössere Löslichkeit des Salzes im kalten als im heissen Wasser sehr zu statten kam.

Ein Versuch im zugeschmolzenen Rohre zeigte, dass einmal in der Hitze ausgeschiedenes Calciumsalz sich bei darauffolgender Abkühlung nicht wieder vollständig löst, selbst wenn die Temperatur bis auf 0° erniedrigt wird.

Die Calciumbestimmung des durch Krystallisation gereinigten Salzes ergab folgende Resultate:

- I. Analyse: 0·2815 g wasserfreies Salz ergab 0·0803 g CaO.
 II. Analyse: 0·292 g wasserfreies Salz ergab 0·0831 g CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_7H_{10}O_4Ca$
Ca O . . . 28·53	28·45%	28·28%

Aus dem methylpropylmalonsauren Calcium wurde durch Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Säure gewonnen.

Die gleichfalls bisher unbekannte Methylpropylmalonsäure blieb nach dem Verdunsten des Äthers als weisse, schön krystallisirte Masse zurück, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmelzpunkt (106—107°) zeigte. Die Säure ist in Wasser, Äther und Chloroform leicht löslich.

Die reine Methylpropylmalonsäure wurde hierauf in einem kleinen Kölbchen im Ölbad erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich.

Bei der hierauf folgenden Destillation ging die gewonnene Methylpropylelessigsäure constant zwischen 191—192° über. Der corrigirte Siedepunkt betrug bei 740·92 mm Druck (auf 0° reducirt) 194·7° (3·2 Fadencorr.). Die Analysen des Silber- und Calciumsalzes ergaben, dass man es mit reiner Methylpropylelessigsäure zu thun hatte.

Methylpropylelessigsaures Silber.

Zur Darstellung desselben wurde die im Wasser suspendirte Methylpropylelessigsäure mit Silbercarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus dem erkalteten Filtrate krystallisirte das Silbersalz in glänzenden, voluminösen, federartig gruppirten Flocken.

Ein Theil des Salzes wurde zur Silberbestimmung im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·2779 g des wasserfreien Salzes gaben 0·1340 g Glührückstand.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₂) Ag
48·25	48·43.

Über die Löslichkeit des methylpropylessigsäuren Silbers fand ich folgende Angaben vor:

Saytzev¹ fand, dass 1 Theil Salz sich bei

100° in 111·8 Theilen Wasser löse,

20° in 215·6 " " "

Aus meiner Bestimmung ergaben sich für 100° ziemlich naheliegende Zahlen, für niedrigere Temperaturen etwas grössere Löslichkeitszahlen als Saytzev gefunden hat.

Die Lösungen wurden 2½—3 Stunden geschüttelt, die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Silbers geschah in der Weise, dass die abfiltrirte und gewogene Menge gesättigter Lösung in ein Becherglas gespült und hierauf das Silber mit Salzsäure ausgefällt, als Chlorsilber gewogen wurde.

Die Löslichkeitszahlen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die gefundenen und berechneten Zahlen stimmen meist gut überein.

Tabelle I a.
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des AgCl	Gewicht des AgC ₆ H ₁₁ O ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1·5	38·718	0·1273	0·1979	0·51375	0·512898
24	74·064	0·2648	0·4116	0·55884	0·55921
39	64·2587	0·2452	0·3813	0·59692	0·59885
59·5	48·178	0·2042	0·3175	0·66338	0·66409
75	49·3087	0·223	0·3545	0·72418	0·72173

¹ Liebig's Ann. 193, 355.

Tabelle I b.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Ag Cl	Gewicht des $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	32·555	0·1067	0·1659	0·51166*	0·51166
24	73·8751	0·259	0·4027	0·54809	0·55921
40	46·2745	0·178	0·2768	0·60176*	0·60176
59·5	45·494	0·193	0·30013	0·66409*	0·66409
77	30·5618	0·142	0·2208	0·72773	0·72978

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methylpropylelessigsauren Silbers gefunden:
 $L = 0·51166 + 0·00172(t-1) + 0·00001512(t-1)^2$.

Tabelle II.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	0·509955	—
10	0·52836	0·0018405
20	0·549798	0·0021438
30	0·57425	0·0024452
40	0·60176	0·0027510
50	0·63224	0·0030480
60	0·66577	0·0033530
70	0·702326	0·0036556
80	0·74190	0·0039574

Methylpropylelessigsaures Calcium.

Die in Wasser suspendierte Säure wurde mit Calciumcarbonat, welcher durch Glühen von oxalsaurem Calcium dargestellt war, am Rückflusskühler digerirt und das Filtrat im Vacuum über

Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Vom Eindampfen des Filtrates in der Hitze musste wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes Abstand genommen werden.

Zu Beginn der Krystallisation überzog sich die Lösung mit einem Krystallhäutchen und nachdem dasselbe durchstossen war, krystallisirte das Salz in schönen, rosettenförmig vereinigten Krystallen aus.

Die Calciumbestimmung ergab die Reinheit des Salzes.

Analyse: 0.2745 *g* des bei 100° getrockneten Salzes ergab 0.0570 *g* CaO; in 100 Theilen des Salzes:

Gefunden	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂ Ca
20.77%	20.74%

Von Interesse war die Krystallwasserbestimmung, indem, wie Lieben und Zeisel¹ fanden, das Salz je nach der Darstellungsweise verschiedenen Krystallwassergehalt aufweist und so mit H₂O, 3H₂O, 4H₂O und 5H₂O auskrystallisirte, während Kelbe und Warth² bei einer von den angeführten verschiedenen Darstellung ein Molekül H₂O, Kiliani³ 8H₂O gefunden haben.

Analyse: 0.5601 *g* zwischen Papier getrockneter und ausgepresster Krystalle verloren bei 100° 0.0907 *g* H₂O, woraus sich annähernd die Formel Ca(C₆H₁₁O₂)₂ + 3H₂O berechnete.

Gefunden	Berechnet für Ca(C ₆ H ₁₁ O ₂) ₂ + 3H ₂ O
H ₂ O 16.19%	16.67%

Über die Löslichkeit des Salzes fand ich folgende Angaben vor:

Kelbe und Warth:⁴

100 Theile Wasser lösen bei	17°	11.81
100 " " " "	50	7.5
100 " " " "	100	7.56 Theile Salz.

¹ Monatshefte für Chemie, 1883, 4. Bd.

² Ber. 15, 308.

³ Ber. 18 632.

⁴ Ber. 15, 308.

100 Theile Wasser lösen bei 18·5° 23·89 Theile Salz.

Die Ergebnisse meiner Bestimmung weichen bei diesen Salze in ziemlich erheblicher Weise von diesen Angaben ab.

Die quantitative Bestimmung des Calciums geschah in der Weise, dass die abfiltrirte und gewogene Menge gesättigter Lösung in eine gewogene Platinschale gespült, mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade abgedampft wurde, die überschüssige Schwefelsäure wurde dann vorsichtig abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtconstanz geglüht. Aus dem gewogenen Calciumsulfat wurde die Menge des gelösten Kalksalzes berechnet.

Die folgenden Tabellen III *a* und III *b* enthalten die nach beiden Methoden gefundenen Löslichkeitszahlen.

Tabelle III *a*.
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des CaSO_4	Gewicht des $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
0·5	12·044	0·8625	1·71206	16·569	16·5415
25	11·9724	0·7785	1·5455	14·822	14·86
46	10·3514	0·6411	1·2725	14·016	14·0314
58	8·5817	0·5251	1·0423	13·824	13·8128
65·5	11·4326	0·6939	1·3773	13·697	13·7699
77·5	10·1765	0·624	1·2386	13·857	13·8501

Tabelle III *b*.
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des CaSO_4	Gewicht des $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	10·3434	0·738	1·4649	16·4994*	16·4994
25	10·6644	0·695	1·3797	14·86*	14·86
42·5	9·3264	0·581	1·1532	14·109	14·13
59·5	12·4224	0·7595	1·5076	13·8124	13·7983
64·5	14·0152	0·855	1·6971	13·778	13·7715
73	13·4017	0·8191	1·6257	13·7994*	13·7994

¹ J. pr., 23, 293.

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Löslichkeitsformel berechnet:

$$L = 16.4994 - 0.08375(t-1) + 0.0006424(t-1)^2.$$

Tabelle IV.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	16.5825	—
10	15.7976	—0.07846
20	15.1400	—0.06576
30	14.6109	—0.05291
40	14.2122	—0.03986
50	13.9380	—0.02742
60	13.7943	—0.01437
70	13.7791	—0.00152
80	13.8923	+0.011325

Trimethylessigsäures Silber.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Salzes bildete eine mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellte unreine Trimethylessigsäure. Zur Reinigung wurde die Säure mit Natronlauge in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt und durch fractionirte Destillation mit stets ungenügenden Mengen Schwefelsäure die Säure von den niedrigen homologen Fettsäuren, von welchen besonders Ameisensäure in grösserer Menge vorhanden war, getrennt. Die so erhaltenen Fractionen wurden so oft in angegebener Weise behandelt, bis die Anfangs- und Endfraction der partiell freigemachten und abdestillirten Säure in Silbersalz verwandelt, den für Trimethylessigsäure berechneten Silbergehalt ergaben.

I. Analyse: 0.132 g wasserfreies Salz gaben 0.0680 g Ag.

II. Analyse: 0.1831 g wasserfreies Salz gaben 0.0942 g Ag.

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$(C_5H_9O_2)Ag$
Ag . . . 51·512	51·44%	51·67%.

Die reinen Fractionen wurden zur Darstellung von Silbersalz nach der oben beschriebenen Methode verwendet. Über die Löslichkeit des Salzes lagen keine Angaben vor. Einmal trockenes Salz benetzt sich nur schwer wieder mit Wasser.

Das trimethylessigsäure Silber bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, welch letzterer Umstand bei der Bestimmung insofern erschwerend war, als es bei der Abkühlungsmethode einer viel grösseren Dauer des Schüttelns bedurfte, um die übersättigte Lösung in eine gesättigte überzuführen.

Aus diesem Grunde wurde das Salz insbesondere bei der Abkühlungsmethode 4—5 Stunden lang geschüttelt, während bei den früher beschriebenen Salzen in der Regel die halbe Zeitdauer schon ausreichend war.

Die quantitative Bestimmung geschah vollkommen analog der oben beschriebenen.

In den folgenden Tabellen V a und V b sind die gefundenen und berechneten Löslichkeitszahlen zusammengestellt.

Tabelle V a.
Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Ag Cl	Gewicht des Ag C ₅ H ₉ O ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	42·4628	0·3168	0·46172	1·0993	1·1038
27	43·7671	0·3753	0·5469	1·2655	1·2682
42	40·6563	0·3821	0·5569	1·3888	1·3922
53·5	29·048	0·294	0·4285	1·4973	1·506
65	32·0178	0·3508	0·5112	1·6225	1·6253
77	30·742	0·364	0·5305	1·7559	1·7619

Tabelle V b.
Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Ag Cl	Gewicht des Ag C ₅ H ₉ O ₂	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet
1	44·901	0·3363	0·49014	1·1038*	1·1038
27	46·9053	0·403	0·5874	1·2682*	1·2682
39·5	45·168	0·418	0·6092	1·3672	1·3703
55·5	25·8087	0·2644	0·3853	1·5155	1·5212
66	23·340	0·2565	0·3738	1·6276	1·6334
79	25·4452	0·3062	0·4463	1·7853*	1·7853

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des trimethyllessigsäuren Silbers gefunden:
 $L = 1·1038 + 0·005131(t-1) + 0·00004642(t-1)^2$.

Tabelle VI.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Zunahme für je 1°
0	1·0986	—
10	1·1537	0·00551
20	1·2180	0·00643
30	1·2916	0·00736
40	1·3745	0·00829
50	1·4666	0·00921
60	1·5681	0·01015
70	1·6788	0·01107
80	1·7988	0·01200

Der besseren Übersicht halber sind auf der beifolgenden Tafel die Löslichkeitscurven der von mir untersuchten Salze entworfen.