

Über die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester

von

Herbert Kurrein.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Jänner 1905.)

Auf Anregung des Herrn Hofrates Lieben unternahm ich, die Einwirkung von Äthyloxalsäurechlorid auf Natriummalonsäureester zu untersuchen. In einer Abhandlung über Monochloride zweibasischer Säuren,¹ in welcher Henry nebst der Darstellungsweise des Äthyloxalsäurechlorids auch Synthesen mit Hilfe desselben behandelt, gibt er der Ansicht Ausdruck, daß sich durch eine Kondensation desselben mit Zinkmethyl eine »acetonartige Säure« ergeben müsse. Zu diesem Resultate suchte auch ich durch Kondensation mit dem Natriummalonsäureester zu gelangen. Die Theorie ließ dabei die Bildung eines Ketoäthantricarbonsäureesters voraussehen, die auch tatsächlich eintraf. Auch die Verseifung zur freien Säure sowie die Darstellung ihres Kalksalzes verliefen — von einigen experimentellen Schwierigkeiten abgesehen — im allgemeinen glatt. Die voraussichtliche Abspaltung von 1 oder 2 Molekülen CO_2 gelang jedoch nicht in der gewünschten Weise.

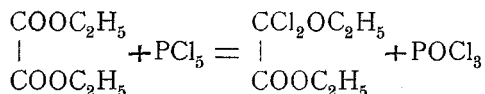
Darstellung des Äthyloxalsäurechlorids.

Dieser Körper konnte nach den bisherigen Publikationen auf verschiedene Art hergestellt werden. Henry gibt in der oben zitierten Abhandlung eine Darstellungsweise aus

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., L. Henry, IV, 598.

trockenem ätheroxalsaurem Kalium und Phosphoroxychlorid in geringem Überschusse. Das Produkt der energischen Reaktion wird durch fraktionierte Destillation rektifiziert und der bei gewöhnlichem Drucke bei 140° siedende Anteil ist Äthyl-oxalsäurechlorid.

Anschütz¹ stellt denselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäurediäthylester dar, indem er das Reaktionsprodukt bei 15 *mm* Druck destilliert. Dabei erhält er nach der Gleichung



Dichlorglycolsäurediäthyläther, der bei mehrstündigem Erhitzen unter Abspaltung von Chloräthyl das gewünschte Produkt lieferte. Ich stellte das Äthyl-oxalsäurechlorid nach einer von Peratoner und Strazzeri² veröffentlichten Methode dar, welche im allgemeinen die von Anschütz in etwas modifizierter Form ist. Man erwärmt in einem Kolben am Rückflußkühler 100 g Oxalsäureester mit 150 g Phosphorpentachlorid. Nachdem teilweise Lösung eingetreten ist, fährt man fort, mit freier Flamme zu erhitzen, jedoch langsam, so daß die Lösung nicht ins Sieden kommt. Diese verliert allmählich ihre gelbe Farbe, während Chlor entweicht. Wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt, entwickelt sich Äthylchlorid, welches von der Zersetzung herrührt. Man muß dies vermeiden, weil dann die Trennung der Produkte schwer und langwierig ist.³ Nach sechs Stunden ist die Reaktion des Chlorierens zu Ende. Nach Vorschriften von Anschütz trennt man das Produkt durch Fraktionieren im Vakuum. Bei 20 bis 25 *mm* Druck geht das Phosphoroxychlorid bei 50°, der meiste Rest der Flüssigkeit bei 90 bis 95° über. Man erwärmt den Kolben am Salzwasserbade. Die über 90° übergehende Flüssigkeit wird im Paraffinbade auf 160 bis 170° drei Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit ist

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., Anschütz, XIX, 2159.

² Gazzetta chimica italiana, Peratoner und Strazzeri, 21, 301.

³ Siehe Anschütz, ebenda.

das Entweichen des Chloräthyls beendet und man trennt den Ester durch fraktionierte Destillation (Siedepunkt 128 bis 132°) von unverändertem Oxalester. Die Ausbeute ist nicht groß. Aus 100 g Ester erhält man ungefähr 20 g Äthyloxalsäurechlorid, aber diese Methode ist wegen ihrer Einfachheit der bereits früher von Anschütz publizierten vorzuziehen.

Darstellung des Natriummalonsäureesters.

Zu Malonsäureester, der sich in einem Kolben mit Rückflußkühler in benzolischer Lösung befand, wurde die berechnete Menge Natrium in kleinen Stückchen langsam hinzugefügt, wobei sich ein voluminöser Brei von Natriummalonsäureester abschied.

Einwirkung.

Zu dem eben erwähnten Gemisch ließ ich langsam durch einen Tropftrichter Äthyloxalsäurechlorid in geringem Überschuß zutropfen. (Der Kolben war selbstverständlich wieder mit Rückflußkühler versehen.) Unter starker Erwärmung geht der Natriummalonester teilweise in Lösung. Die anfangs heftige Reaktion wird allmählich schwächer, schließlich erhitzt man, bis der gesamte Ester gelöst ist. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf zwei Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückflußkühler erhitzt, bis sich die gesamte Menge Kochsalz, welche von der Reaktion herrührt, fest abgeschieden hatte. Die Lösung wurde davon durch Filtration befreit, hierauf das Benzol abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde die Hauptmenge als farblose Flüssigkeit bei 86° unter 12 mm Druck aufgefangen.

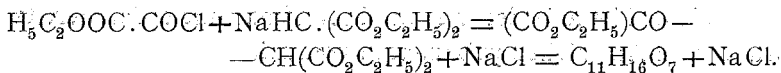
Die vorgenommene Analyse der Flüssigkeit ergab folgendes Resultat:

0·2251 g Substanz ergaben 0·4180 g CO₂ und 0·1272 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₇
C	50·64	50·77
H	6·27	6·15

Aus diesen Analysenzahlen, welche die stattgehabte Bildung des erwarteten Ketoäthantricarbonsäureesters bestätigen, sowie aus der gleichzeitigen Abspaltung von NaCl ergibt sich folgende Reaktionsgleichung für den eingetretenen Vorgang



Verseifung des Esters.

26 g des Esters wurden mit 23 g KOH, welche in 500 g Alkohol gelöst waren, zusammengebracht und die Lösung in einem Rundkolben mit Rückflußkühler längere Zeit gekocht. Dabei setzte sich ein weißer Niederschlag ab, der möglicherweise das Kaliumsalz der freien Tricarbonsäure, vielleicht aber auch ein Esterkaliumsalz dieser Säure repräsentierte. Um in diesem Falle einer nur partiellen Verseifung vorzubeugen, wurde von dem Niederschlage abfiltriert, derselbe im Wasser gelöst und von neuem mit 6 g Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung versetzt. Hierauf wurden beide Lösungen längere Zeit gekocht, der Alkohol der alkoholischen Lösung abdestilliert, der Rückstand mit der wässrigen Lösung vereint und mit der auf die Gesamtmenge Kali berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf fast bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Alkohol extrahiert. Aus diesem kristallisierte der Körper sehr langsam und schlecht aus. Besondere Aufmerksamkeit ist hiebei eventuell anwesenden Spuren von Schwefelsäure zuzuwenden, da dieselben die ohnedies schwierige Kristallisation fast unmöglich machen. Eine Prüfung in dieser Richtung ist also unbedingt notwendig und es muß, falls diese positiv ausfällt, die anwesende Schwefelsäure durch einen Tropfen Barytwasser vorher niedergeschlagen werden. Sehr leicht kristallisiert dagegen der Körper aus Wasser im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aus, jedoch nicht wasserfrei, sondern, wie die Elementaranalyse ergab, mit zwei Molekülen Kristallwasser, welche er bereits unterhalb seines Schmelzpunktes abgibt. Der Schmelzpunkt selbst liegt ungefähr bei 99°, war jedoch trotz mehrfacher Versuche mit analysenreiner Substanz nicht genau festzuhalten, da der Körper sich bereits beim Schmelzen zu spalten beginnt.

Die Substanz wurde mehrere Tage lang auf der Tonplatte im Vakuumexsikkator getrocknet, jedoch von dem Kristallwasser nicht befreit, um jede eventuell eintretende Spaltung zu vermeiden.

- I. 0·1718 g Substanz ergaben 0·178 g CO₂ und 0·0567 g H₂O.
 II. 0·1191 g Substanz ergaben 0·1238 g CO₂ und 0·00487 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_8O_9 = C_5H_4O_7 + 2H_2O$
C	28·17	28·2	28·3
H	3·66	4·09	3·8

Das Kalksalz wurde in der Weise hergestellt, daß die wässrige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat im Überschuß versetzt und hierauf eine Zeit lang gekocht wurde. Die Lösung wurde heiß vom überschüssigen Carbonat abfiltriert und eingengt. Aus der Lösung kristallisiert das Kalksalz schnell und rein ohne Kristallwasser aus, wenn man sie einige Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen läßt. Zur besseren Identifizierung der Säure wurde eine Kalkbestimmung gemacht.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz im Platintiegel bis zur Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und hierauf bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2272 g Substanz gaben 0·0828 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\begin{array}{c} \text{COO ca}^1 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{CH} \\ \\ (\text{COO ca})_2 \end{array}$
Ca	26·03	25·75

¹ ca = 1/2 Ca.

Beim Erhitzen auf 120 bis 130° spaltete die Säure Kohlendioxyd ab, welches auch qualitativ nachgewiesen wurde. Dabei resultierte eine kristallisierte Substanz, die nicht weiter untersucht werden konnte und ein Gemenge zu sein schien.

Diese Ergebnisse sowie die Zahlen der vorhergehenden Elementaranalyse und der Kalkbestimmung identifizieren den Körper als $C_5H_4O_7$. Infolge seiner Darstellungsweise kommt ihm die Struktur $COOH-CO-CH=(COOH)_2$ zu. Der Körper ist also Ketoäthantricarbonsäure.

Am Schlusse meiner Ausführungen angelangt, sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Ad. Lieben, für die gütige Anregung zu dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz für seinen stets hilfsbereiten Rat meinen besten Dank auszusprechen.
