Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Zur Kenntnis einiger aliphatischer Polycarbonsäuren

Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

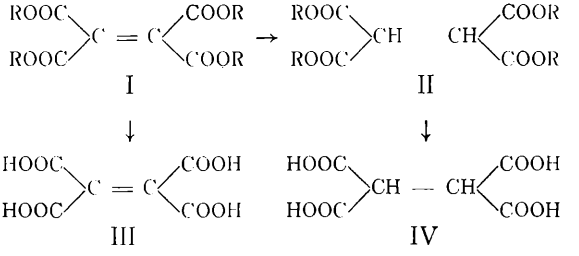
(Mitbearbeitet von Ella Hager und Mayer Landau)

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

In der vorliegenden Studie wollen wir Erfahrungen veröffentlichen, die wir zum großen Teil schon vor Jahren gesammelt haben, die aber vielleicht doch mit Hinblick auf die in der letzten Zeit von mehreren Seiten erfolgte Bearbeitung aliphatischer Polycarbonsäuren[1] einiges Interesse beanspruchen dürften. Es handelte sich in erster Linie für uns um die Beschaffung größerer Mengen der freien Äthantetracarbonsäure und Äthylentetracarbonsäure, für die wieder das unmittelbare Ausgangsmaterial die entsprechenden Ester bilden.

Alle vier Substanzen, nämlich der Äthylentetracarbonsäure-Tetraäthylester (Formel I), der Äthantetracarbonsäure-Tetraäthylester (Formel II) und die beiden freien Säuren (Formel III und IV) sind schon lange bekannt.



Den Äthantetracarbonester erhält man glatt aus Natriummalonester und Jod unter Austritt von Natriumjodid und Verkupplung der beiden Malonesterreste, den Äthylentetracarbonester am besten nach der Methode von Blank und Samson[2] aus Monobrommalonester durch Bromwasserstoffabspaltung mit Kaliumcarbonat. Diese Synthese verläuft glatt und liefert so gute Ausbeuten, daß es sich empfiehlt, bei der Synthese des Äthantetracarbonsäureesters das Jod zu sparen und den Umweg über den Äthylenester zu nehmen, der dann durch Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung in den Äthanester übergeführt wird. Zu diesem Zwecke empfahl der eine

---

Mannich und Ganz, B. 3509 (1922); Staudinger Helv. Chim. Acta 6, 321 (1923).

Blank und Samson, B. 32, 860 (1899)

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von uns schon in einer früheren Veröffentlichung[1] die Reduktion mit Zink und Salzsäure, die fast quantitative Ausbeuten liefert, aber den einen Nachteil hat, daß der so gewonnene Äthanester im Vakuum destilliert werden muß, um ihn von hartnäckig anhaftendem, auch bei der Filtration mitgehendem feinverteiltem Zink freizubekommen.

Was nun die freien Säuren, nämlich die Äthylentetracarbonsäure und die Äthantetracarbonsäure anlangt, so liegen die Verhältnisse folgendermaßen: Die Äthylentetracarbonsäure ist eine relativ stabile Substanz. Trotzdem kommt für ihre präparative Darstellung die Verseifung des Esters mit Alkali und Gewinnung der Säure durch Ansäuren und Ausäthern nicht in Betracht. Von allen in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden führt lediglich die von Bischoff und Siemazcko[2] zum Ziele, wobei zuerst das Dikaliumsalz isoliert und getrocknet und dieses dann in absolut trockenem Benzol suspendiert und mit trockenem, gasförmigem Chlorwasserstoff zersetzt wird. Bei der Verseifung des Esters nach Conrad und Guthzeit[3] erhielten wir zwar glatt das Dikaliumsalz in der angegebenen Weise, es gelang uns aber niemals trotz mannigfach variierter Bedingungen auf einem anderen Wege als dem von Bischoff und Siemazcko, daraus die freie Säure in reinem Zustand zu erhalten.

Anders lagen nach den Literaturangaben die Verhältnisse bei der Gewinnung der freien Äthantetracarbonsäure. Hier findet sich die Angabe von Buchner,[4] der durch alkalische Verseifung des Esters, Ansäuern und Ausäthern die freie Äthantetracarbonsäure im reinen Zustande erhalten hat, wobei allerdings auffällt, daß Buchner stets nur mit Chargen von 1 bis 2 *g* arbeitete. Wir haben die Buchnerschen Versuche wiederholt und bei mannigfachster Variierung der Versuchsbedingungen festgestellt, daß tatsächlich nur ein genauestes Einhalten der Versuchsbedingungen bei Chargen unter 3 *g* zu einer maximalen Ausbeute von 50% der Theorie führt. Diese Erfahrungen wurden übrigens auch von Mannich und Ganz[5] bestätigt.

Da also zur Gewinnung der freien Äthantetracarbonsäure das Buchner'sche Verfahren, wenigstens bei größeren Mengen, nicht zum Ziele führt, blieben uns noch zwei Wege zur Darstellung dieses Körpers übrig: entweder die freie Äthylentetracarbonsäure durch Wasserstoffanlagerung zu reduzieren oder ein Alkalisalz der Äthantetracarbonsäure nach dem Verfahren von Bischoff und Siemaczko in benzolischer Suspension mit trockenem Chlorwasserstoffgas zu zersetzen. Den ersten Weg haben inzwischen Mannich und Ganz betreten und sind durch Reduktion mit Palladium, das auf Kohle

---

[1] Philippi, Hanusch und von Wacek, B. 54, 895 (1921).

B. 29, 1290 (1896).

[3] Annalen, *214*, 76 (1882).

[4] B. 25, 1158 (1892).

B. 55, 3509 (1922).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

niedergeschlagen war, zum Ziele gelangt, wobei sie allerdings keine Ausbeute angeben und hervorheben, daß ihre freie Äthantetracarbonsäure erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren analysenrein war.

Da aber zur Zeit, als wir für andere Zwecke größere Mengen der beiden freien Säuren sowie ihrer Derivate benötigten, die Arbeit von Mannich und Ganz noch nicht erschienen war, so haben wir die präparative Technik der Darstellung der vier Substanzen einem gründlichen Studium unterzogen.

Für die Reduktion der freien Äthylentetracarbonsäure kommen nur solche Reduktionsmethoden in Betracht, die in neutralem Medium arbeiten, und wir untersuchten daher vor allem das Verhalten einiger freier aliphatischer Polycarbonsäuren und ihrer Ester gegenüber der Reduktion mit Aluminiumamalgam und mit kolloidalem Palladium nach Skita. Wislicenus,[1] der als erster die Aluminiumamalgammethode einführte, schreibt in der Zusammenfassung seiner Arbeit, daß diese Methode zur Reduktion einer Doppelbindung an offener Kohlenstoffkette nicht geeignet sei. Trotzdem gelang es uns, Fumarsäure, die wir als erstes Beispiel wählten, mit Aluminiumamalgam in 50%iger Ausbeute zu Bernsteinsäure zu reduzieren. Als nächstes Beispiel untersuchten wir die Reduktion des Äthylentetracarbonsäureesters auf diesem Wege, die eine durchschnittliche Ausbeute von 75% bei häufiger Wiederholung lieferte. Weniger glücklich waren wir bei der Reduktion der freien Äthylentetracarbonsäure. Hier waren wir mit Rücksicht auf die Isolierung der zu gewärtigenden Äthantetracarbonsäure genötigt, in ätherischer Lösung zu arbeiten und das zur Wasserstoffentwicklung nötige Wasser in Form von verdünntem Alkohol zuzusetzen, um Zweischichtenbildung zu vermeiden. Wir erhielten schließlich die freie Äthantetracarbonsäure in 10%iger Ausbeute. Den Grund dieses Mißerfolges schreiben wir einerseits der rein mechanischen Okklusionswirkung des entstandenen Aluminiumhydroxydes zu, andrerseits scheint die Bildung eines Aluminiumsalzes aus der sicherlich nicht schwachen Tetracarbonsäure die Ausbeute verschlechtert zu haben.

Nun untersuchten wir die Skita'sche Methode an den drei genannten Substanzen. Im Falle der Fumarsäure erhielten wir Bernsteinsäure in annähernd quantitativer Ausbeute. Ebenso verlief die Reduktion des Äthylentetracarbonsäureesters glatt und fast quantitativ. Trotz sorgfältigster Dialyse der kolloidalen Palladiumlösung erhielten wir aber bei der freien Äthylentetracarbonsäure auch nach Skita wieder nur eine etwa 10%ige Ausbeute an reiner Äthantetracarbonsäure. Es scheint hier also die Niederschlagung des Palladiums auf Kohle, die von Mannich und Ganz geübt wurde, für den Erfolg wesentlich zu sein und namentlich die Aufarbeitung nach der Reduktion zu erleichtern.

Nachdem wir durch diese Versuche nun zwar im Besitze einer ganzen Reihe von Methoden waren, den Äthylentetracarbonsäureester

---

[1] J. pr. Ch., *54*, 60 (1896).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in den Äthantetracarbonsäureester in glatter Reaktion und fast quantitativer Ausbeute überzuführen, aber noch immer keine uns genügend brauchbar erscheinende Methode für die Darstellung der freien Äthantetracarbonsäure besaßen, so schlugen wir den anderen der obenerwähnten beiden Wege, nämlich die Darstellung der freien Säure aus Alkalisalzen in absolut benzolischer Suspension mit trockenem Salzsäuregas ein. Hier begegneten wir zuerst der Schwierigkeit, daß das Tetrakaliumsalz der Äthantetracarbonsäure, dessen Analyse den Gehalt von 2 Mol Krystallwasser ergab, dieses Krystallwasser nur bei längerem Trocknen im Vakuum bei 120° abgibt und daß andrerseits Spuren von Wasser die Ausbeute schädlichst beeinflussen. Legt man aber auf sorgfältigste Entwässerung des Tetrakaliumsalzes Gewicht und extrahiert nach der Umsetzung mit Chlorwasserstoffgas das entstandene Kaliumchlorid und die in Benzol unlösliche Säure mit Aceton und krystallisiert dann noch aus reinem Äther und Aceton um, so erhält man die freie Äthantetracarbonsäure in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Damit ist nun auch der Weg für die präparative Gewinnung dieser Säure geebnet und glauben wir, daß unser Verfahren auch der Reduktion mit Palladium vorzuziehen ist.

Erwähnt sei ferner, daß wir auch das Tetranatriumsalz der Äthantetracarbonsäure als schöne Krystalle mit 3 Molekülen Krystallwasser dargestellt haben und daraus das krystallwasserfreie Salz (analytisch belegt einerseits durch den Krystallwasserverlust, andrerseits durch die Natriumbestimmung) gewonnen haben. Eine Darstellung der freien Äthantetracarbonsäure aus dem Natriumsalz nach der am Kaliumsalz wiederholt erprobten Methode schlug uns aber trotz mehrmaliger Wiederholung fehl, ohne daß wir in der Lage sind, hierfür einen Grund angeben zu können.

Schließlich haben wir auch die freie Aminoäthantetracarbonsäure aus dem Ester darzustellen versucht. Hier lagen aber die Verhältnisse derart, daß das Kaliumsalz mit 8 Mol Krystallwasser krystallisiert, von denen wir durch Trocknen im Vakuum nur drei entfernen konnten, ohne daß tiefergreifende Zersetzung eintrat. Ein Versuch, das noch Krystallwasser enthaltende Salz mit trockenem Chlorwasserstoff umzusetzen, scheiterte, wie nicht anders zu erwarten war.

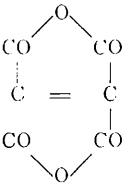
Inzwischen erschien eine Arbeit von Staudinger und Kreis,[1] die sich mit der Frage der Anhydridbildung bei der freien Äthan- und Äthylentetracarbonsäure befaßt und feststellt, daß die Genannten im Gegensatze zur Äthantetracarbonsäure bei der Äthylentetracarbonsäure weder mit Hilfe von Acetylchldrid noch von Oxalylchlorid Anhydridbildung im Sinne der Bernsteinsäureanhydrisierung, sondern höchstens vielleicht im Sinne der Malonsäureanhydrisierung erhalten konnten, wobei jedoch nach Ansicht der Genannten

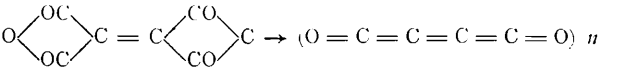
[1] Helv. chim. Acta, *6*, 321 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Reaktion unter CO^2-Abspaltung gleich weiter zur Bildung polymerer Ketene zu verlaufen scheint.

Wir können die negativen Versuche Staudinger's hinsichtlich Bernsteinsäureanhydrisierung bestätigen und erwähnen, daß wir die freie Äthylentetracarbonsäure aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren





und unverändert zurückgewinnen konnten. Ein Versuch, Brom in gasförmigem Zustand an die freie Äthylentetracarbonsäure zu addieren, verlief ebenfalls negativ.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Amsterdam für die aus dem van t'Hoff-Fond gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Experimentelles.

Reduktion der Fumarsäure mit Aluminium (Hg).

2 *g* Fumarsäure werden in 60 *cm*³ Alkohol, dem 5 *cm*³ Wasser zugesetzt wurden, unter Erwärmen gelöst, 2 *g* amalgamiertes Aluminium (siebenfacher Überschuß) hinzugegeben und etwa vier Stunden bei 50 bis 60° reduziert. Vom Aluminiumhydroxyd abfiltriert, mit heißem Alkohol gewaschen, eingedunstet. Die auskrystallisierende Bernsteinsäure wird noch einmal aus Äther umkrystallisiert. F. P 180° Ausbeute 50%.

6·00 *mg* Substanz gaben: 8·96 *mg* CO_2, 2·62 *mg* H_2O.

Ber. für $C_4H_6O_4$ C 40·66%, H 5·12%

gef. C 40·79%, H 4·88%.

Die Reduktion des Äthylentetracarbonsäureesters mit Aluminium (Hg)

wurde in genau derselben Weise durchgeführt, sie verläuft bereits in 2 Stunden. F. P. des Äthanesters 76° Ausbeute aus erster Krystallisation 75%, aus den Mutterlaugen noch weitere 20%.

Tetrakaliumsalz der Äthantetracarbonsäure.

3·2 *g* Kaliumhydroxyd werden in 5 *cm*³ Wasser gelöst und 3 *g* fein gepulverter Ester hinzugefügt. Zur vollständigen Verseifung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erweist sich gelindes Erwärmen als nötig (im Gegensatz zur Verseifung des Äthylentetracarbonsäureesters). Die klare Lösung wird mit Essigsäure neutralisiert und auskrystallisieren gelassen, das Salz mit absolutem Alkohol gewaschen.

0·0964 *g* Substanz gaben: 0·0850 *g* K_2SO_4.

Ber. für $C_6H_2O_8K_4 + 2\ H_2O$: 39·59% K;
gef. 39·56% K.

Krystallwasserbestimmung:

0·1080 *g* ergaben im Vakuum bei 120° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0·0098 *g*.

Ber. für 2 H_2O 9·13% K:
9·07 % K.

Analyse der bei 120° im Vakuum getrockneten Substanz.

0·0982 *g* gaben 0·0946 K_2SO_4.

Ber. für $C_6H_2O^8K_4$ 43·67%;
gef. für 43·23% K.

Tetranatriumsalz der Äthantetracarbonsäure.

Verseifung ebenso wie beim Tetrakaliumsalz, 2·3 *g* Natriumhydroxyd, 5 *cm*³ Wasser, 3 *g* Ester. Ausbeute 90% der Theorie, lufttrocken.

Analyse der lufttrockenen Salze:

0·1010 *g* gaben 0·0816 Na_2SO_4.

Ber. für $C_6H_2O_8Na_4 + 3\ H_2O$: 26·43% Na;
gef. 26·16% Na.

Krystallwasserbestimmung:

0·1834 *g* lufttrocken ergaben im Vakuum bei 110° einen Gewichtsverlust von 0·0292 *g*.

Ber. für 3 H_2O: 15·61%;
gef. 15·92%.

Analyse der im Vakuum bei 110° getrockneten Substanz:

0·0936 gaben 0·0892 *g* Na_2SO_4.

Ber. für $C_6H_2O_8Na_4$: 31·29% Na;
gef.: 30·86% Na.

Darstellung der freien Äthantetracarbonsäure.

Das vollkommen entwässerte Tetrakaliumsalz wird feinst pulverisiert im absoluten Benzol suspendiert und unter Schütteln scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Der überschüssige Chlorwasserstoff wird durch Durchleiten trockener Kohlensäure verdrängt, das Benzol scharf abgesaugt. Der Rückstand wird wiederholt mit reinem Aceton extrahiert. Die nach dem Verdampfen des Acetons

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bleibende krystallinische Masse wird aus einem Acetonäthergemisch einmal umkrystallisiert. Es erweist sich als reine Äthantetracarbonsäure; Ausbeute 80% der Theorie.

6·38 8·22 *mg* CO_2, 1·62 *mg* H_2O.

Ber. für $C_6H_6O_8$: 34·96% C 2·94% H:
gef.: 35·14 C, 2·84 H.

Tetrakaliumsalz der Aminoäthantetracarbonsäure.

5 *g* Aminoäthantetracarbonsäureester[1] werden mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (10%ige wässrige Lösung) 1 Stunde lang gekocht. Ammoniakabspaltung tritt hierbei nicht ein, wie durch vorgelegte titrierte Schwefelsäure festgestellt wurde. Beim Eindunsten der Lösung im Exsikkator scheidet sich das Kaliumsalz in schönen Krystallen aus, von denen die Mutterlauge abgesaugt wurde.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

I. 9·39 *mg* gaben 6·30 *mg* K_2SO_4,
II. 9·39 6·36 K_2SO_4.

Ber. für $C_6H_3NO_8K_4 + 8\ H_2O$: 30·23% K;
gef. 30·16%, 30·39% K.

Analyse der bei 110° im Vakuum getrockneten Substanz:

I. 17·11 gaben: 12·48 *mg* K_2SO_4,
II. 10·11 7·58 *mg* K_2SO_4.

Ber. für $C_6H_3NO_8K_4 + 5\ H_2O$: 33·86% K;
gef.: 32·73%, 33·65% K.

Versuch einer Anhydrisierung der freien Äthylentetracarbonsäure.

0·5 *g* Äthylentetracarbonsäure werden mit 2 *g* Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 40 bis 50° erhitzt, wobei vollkommene Lösung eintritt und die Lösung sich dunkel färbt und fluoresziert. Bei mehrtägigem Stehen im Exsikkator scheiden sich dunkle Krystalle aus, die durch Waschen mit Essigsäureanhydrid rein weiß werden. Sie werden bei 100° getrocknet und erweisen sich als reine unveränderte Äthylentetracarbonsäure.

3·93 *mg*, 5·033 *mg* CO_2, 0·68 *mg* H_2O.

Ber. für $C_6H_4O_8$: 35·30% C, 1·98% H;
gef.: 34·94% C, 1·90% H.

---

[1] Darstellung siehe Philippi und Uhl, M. *34*, 725 (1913).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Philippi Ernst, Seka Reinhard

Artikel/Article: Zur Kenntnis einiger aliphatischer Polycarbonsäuren. 273-279