

85. Die Oxydation von Malonsäure-monoäthylester (Malonäthylester-säure) mit Kaliumpersulfat

von Fr. Fichter und Jules Heer¹⁾.

(28. III. 35.)

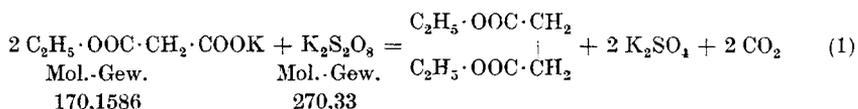
1. Einleitung.

Kürzlich²⁾ wurde am Beispiel des Adipinsäure-monoäthyl-esters gezeigt, dass die Elektrosynthese der zweibasischen Säuren von *Alexander Crum Brown* und *James Walker*³⁾ durch die intermediäre Bildung eines Peroxyds an der Anode erklärt werden kann, indem einerseits bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Adipinäthylestersäure unter hoher Stromdichte und unter guter Kühlung ein organisches Peroxyd nachgewiesen wurde, und indem andererseits das auf chemischem Wege dargestellte Peroxyd aus Adipinsäure-monoäthyl-ester beim thermischen Zerfall Sebacinsäure-diäthylester lieferte.

Im Zusammenhang mit jenen Versuchen erbringen wir nun den Nachweis⁴⁾, dass die Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* genau wie die von *H. Kolbe* auf einem Oxydationsvorgang beruht, insofern sie durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Monoäthylestersäure ohne Schwierigkeit nachzuahmen ist.

2. Einwirkung von Kaliumpersulfat auf malonäthylestersaures Kalium.

a) Kohlendioxydbestimmungen. Die Grundlage für die folgenden Versuche bildet die Oxydationsgleichung (1).



In der Annahme, eine hohe Ausbeute an Kohlendioxyd verbürge auch eine hohe Ausbeute an Bernsteinsäure-ester, ermittelten wir zunächst die besten Bedingungen für die Bildung von Kohlendioxyd und fanden, dass erst bei Anwendung des Vierfachen der nach Gleichung (1) berechneten Menge an Persulfat die Kohlendioxydausbeute annähernd der Theorie entspricht, wie folgende zwei Versuche zeigen:

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Jules Heer*, Basel 1935.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Hans Buess*, *Helv.* **18**, 445 (1935).

³⁾ *A.* **261**, 107 (1891); **274**, 41 (1893).

⁴⁾ Eine erste Notiz hierüber siehe *Bl.* [5] **1**, 1594 (1934).

	CO ₂ ber.	CO ₂ gef.	in % d. Theorie
1,7 g C ₅ H ₇ O ₄ K ¹⁾ (0,01 Mol), 2,7 g K ₂ S ₂ O ₈ (0,01 Mol), 20 cm ³ H ₂ O,	0,44	0,264	60,0
1,7 g C ₅ H ₇ O ₄ K (0,01 Mol), 5,4 g K ₂ S ₂ O ₈ (0,02 Mol), 20 cm ³ H ₂ O,	0,44	0,410	93,2

Der Verlauf eines derartigen Versuchs gestaltet sich folgendermassen: die Mischung wird in einem 50 cm³ fassenden Rundkolben auf dem Wasserbad erwärmt; es tritt heftige Gasentwicklung ein, unter Abscheidung von etwas Öl und unter Auftreten des Geruchs nach Essigsäure und Essigester. Die Hauptreaktion beansprucht 25—30 Minuten; erwärmt man länger, so tritt Gelb- bis Braunfärbung ein.

Um die letzten Anteile an Kohlendioxyd zu gewinnen, wird zum Schluss ein kohlendioxydfreier Luftstrom durchgesaugt.

b) Nachweis der Bernsteinsäure. Die bei einem Versuch mit 17 g malonäthylestersaurem Kalium, 54 g Kaliumpersulfat und 150 cm³ Wasser gewonnene Lösung samt dem Öl wurde mit Kaliumhydroxyd verseift, dann mit konz. Salzsäure kräftig angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, wobei die Essigsäure entwich. Die trockene Salzmasse gab, im *Soxhlet*-Apparat mit Äther extrahiert, 2,9 g noch etwas schmieriges Produkt. Darin wurde durch Erhitzen auf 130—135° die vorhandene Malonsäure zerstört; der braune Rückstand lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser und schliesslich aus Essigester Bernsteinsäure vom Smp. 182,5°.

4,175; 4,620 mg Subst. gaben 6,260; 6,905 mg CO₂ und 1,85; 2,215 mg H₂O

C₄H₆O₄ Ber. C 40,66 H 5,12%

Gef. „ 40,88; 40,76 „ 4,96; 5,36%

Der braune Begleitkörper lässt sich aus der wässrigen Lösung durch vorsichtige Fällung mit Bleiacetat herausschaffen, was die Reindarstellung der Bernsteinsäure, die bei richtig gewählter Verdünnung in Lösung bleibt, wesentlich erleichtert.

c) Bestimmung der Ausbeute an Bernsteinsäure. In einer Reihe von Versuchen wurde das Kohlendioxyd, die Essigsäure und die Bernsteinsäure bestimmt. Wir geben zwei Beispiele wieder: das theoretische Maximum an Bernsteinsäure wäre 2,951 g aus 8,5 g malonäthylestersaurem Kalium.

C ₅ H ₇ O ₄ K g	K ₂ S ₂ O ₈ g	H ₂ O cm ³	CO ₂ g	% der Theorie	C ₂ H ₄ O ₂ g	% der Theorie	C ₄ H ₆ O ₄ g	% der Theorie
8,5 (0,05 Mol)	27 (0,1 Mol)	75	1,828	83,1	1,57	52,3	0,5 ²⁾	16,9
8,5 (0,05 Mol)	27 (0,1 Mol)	75	1,933	87,8	1,72	57,3	0,35	11,8

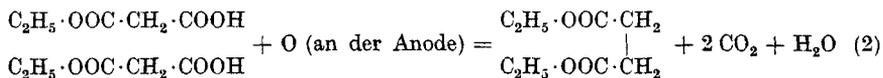
¹⁾ Dargestellt nach *Freund*, B. 17, 730 (1884).

²⁾ Noch braun gefärbt.

Es sei im Anhang an diese Messungen erwähnt, dass in den bei der Oxydation entweichenden Gasen neben dem Hauptbestandteil Kohlendioxyd auch Kohlenoxyd und Methan stecken. Das ist nicht verwunderlich; es lässt sich bei der heftigen Reaktion zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumäthylmalonat nicht verhindern, dass ein ziemlich grosser Teil des Ausgangsmaterials unter Bildung von Essigsäure zerfällt, und diese liefert nach *F. Fichter* und *L. Panizzon*¹⁾ bei der Oxydation mit Persulfat unter anderem die eben genannten Gase.

3. Nachweis von Bernsteinsäure-diäthylester bei der Oxydation von Kalium-äthylmalonat mit Kaliumpersulfat.

Das Charakteristische an der Elektrosynthese von *A. C. Brown* und *J. Walker* ist die Abscheidung der synthetischen zweibasischen Säuren als unlösliche Ester:



Wollen wir also die Elektrosynthese auf chemischem Weg nachahmen, so müssen wir bestrebt sein, die Bernsteinsäure als Diäthylester zu fassen, worauf bei den Versuchen des Abschnitts 2 nicht geachtet wurde.

Ein 300 cm³ fassender Dreihalskolben trägt im mittleren Hals ein Rührwerk mit Quecksilberverschluss. Der eine seitliche Tubulus dient zur Einführung der Reagentien, der andere enthält ein weites, nach unten führendes Gasableitungsrohr, an das sich ein wasserdurchflossener Schlangenkühler anschliesst, der in einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Vorlage mündet.

Der Ansatz, 17 g malonäthylestersaures Kalium (0,1 Mol), 54 g Kaliumpersulfat (0,2 Mol) und 150 cm³ Wasser entspricht den Mengenverhältnissen im Abschnitt c) des 2. Kapitels, unter Verdoppelung der Gewichte. Es wurde nur 25 Minuten lang erhitzt, wobei die Mischung farblos blieb.

In der gekühlten Vorlage sammelten sich etwa 3 cm³ Flüssigkeit, bestehend aus Wasser und einer Esterschicht, deren Geruch die Gegenwart von Essigester verriet. Mit Hilfe von Äther wurden 0,95 g neutrales Estergemisch herausgeholt, das bei der Destillation bei 76° wenige Tropfen Essigsäure-äthylester übergehen liess, worauf unter 13 mm Druck 0,35 g einer Fraktion vom Sdp. ea. 95° folgten. Diese gaben beim Verseifen mit Kaliumhydroxyd 0,211 g rein weisse Bernsteinsäure vom Smp. 183°, an Stelle der berechneten Menge von 0,237 g (Ausbeute 88,2%); die höher siedende Esterfraktion war damit als Bernsteinsäure-diäthylester charakterisiert. Mit dem Nachweis desselben ist der oben aufgestellten Forderung

¹⁾ Helv. 15, 996 (1932).

Genüge geleistet und der volle Parallelismus zwischen dem elektrochemischen und dem chemischen Versuch hergestellt.

Um die Gesamtausbeute an Bernsteinsäure-diäthylester zu bestimmen, wurde in den folgenden Versuchen nicht nur das Öl in der Vorlage berücksichtigt, sondern auch die in der Oxydationslösung schwimmenden Öltropfen herausgeholt; denn der schwerflüchtige Bernsteinsäure-diäthylester geht nicht restlos innerhalb 25 Minuten mit der Kohlendioxydentwicklung und dem Wasserdampf über. Unter Vernachlässigung des Essigesters gewannen wir in 3 Versuchen aus je 8,5 g malonäthylestersaurem Kalium (0,05 Mol) und 13,5 g Kaliumpersulfat (0,05 Mol) 0,49, 0,47 und 0,36 g reinen Bernsteinsäure-diäthylester, oder Ausbeuten von 11,27, 10,8 und 8,28% der Theorie.

Eine Bestimmung des Bernsteinsäure-diäthylesters und des Essigsäure-esters nebeneinander gelang auf titrimetrischem Wege.

Die aus der Vorlage und aus der Oxydationslösung gewonnenen Ester wurden in ätherischer Lösung durch Schütteln mit eiskalter Natriumcarbonatlösung entsäuert, getrocknet, von Äther befreit und mit gemessener überschüssiger n. Natronlauge verseift. Durch Rücktitration mit 0,1-n. Schwefelsäure wurde die für Bernsteinsäure-ester + Essigsäure-ester verbrauchte Natronlauge ermittelt, und nach kräftigem Ansäuern mit Schwefelsäure die Essigsäure aus dem Gemisch abdestilliert und im Destillat titriert: so ergibt sich die Menge der Bernsteinsäure.

8,5 g Kaliumäthylmalonat, 13,5 g Kaliumpersulfat, 50 cm³ Wasser, 25 Minuten Reaktionsdauer. Gesamtverbrauch an n. NaOH 13,01 cm³, für Essigsäure 5,83, für Bernsteinsäure 7,18 cm³, entsprechend 0,4236 g oder 14,3% Ausbeute.

Ein Teil der Bernsteinsäure steckte aber noch als saurer Ester oder als freie Säure (infolge der verseifenden Wirkung der aus dem Kaliumpersulfat frei werdenden Schwefelsäure) in der Reaktionslösung. Sie wurde nach der Verseifung mit Kaliumhydroxyd durch kräftiges Ansäuern, Eindampfen zur Trockne und Extrahieren im *Soxhlet*-Apparat isoliert und wog nach der Reinigung 0,362 g, womit sich die Gesamtausbeute auf 0,7856 g oder 26,6% der Theorie erhöht.

Aus diesen und einer Reihe weiterer Versuche ergaben sich schliesslich im Mittel folgende Ausbeuten an den wichtigsten Reaktionsprodukten:

14,3% Bernsteinsäure-diäthylester; 12,3% Bernsteinsäure; 9,7% Essigsäure-äthylester; 8,1% Essigsäure; 26,9% unangegriffene Malonsäure, zusammen 71,3% (wobei weder die Gase Methan und Kohlenoxyd, noch die Verluste an schmierigen Stoffen beim Umkrystallisieren mit berücksichtigt sind).

Bezieht man die Ausbeuten auf die wirklich in Reaktion getretene Malonäthylestersäure, so erhöhen sie sich auf das 1,37-fache der angegebenen Werte oder also auf 19,6% Bernsteinsäure-diäthylester und 16,8% Bernsteinsäure, zusammen 36,4%. Beim elektrochemischen Versuch erreicht die Bernsteinsäure-ausbeute 60%.

4. Besprechung der Ergebnisse.

Es ist im vorigen Abschnitt gezeigt worden, dass bei der Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium mit Kaliumpersulfat Bernsteinsäure-diäthylester entsteht und sich als Öl abscheidet, genau wie bei der Elektrolyse nach *Al. Crum Brown* und *J. Walker*, womit also bewiesen ist, dass auch jene Elektrolyse auf einer elektrochemischen Oxydation im engeren Sinne und nicht auf einer simplen Entladung beruht.

Man wird nun vielleicht einwenden, dass bei der Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium stets Essigsäure und Essigester entstehen, offenbar weil die Reaktionswärme dieselbe Abspaltung von Kohlendioxyd hervorruft, die schon von *Marguery*¹⁾ beim Erhitzen der Malonäthylestersäure auf 150° beobachtet wurde. Von der Essigsäure aber weiss man durch die Arbeiten von *C. Moritz* und *R. Wolfenstein*²⁾ sowie von *Fr. Fichter* und *L. Panizzon*³⁾, dass sie bei der Oxydation mit Persulfat Bernsteinsäure liefert.

Aber es besteht ein doppelter Unterschied zwischen der Versuchsanordnung jener Autoren und der unsrigen, insofern dort mit viel höherer Konzentration und mit viel längerer Zeit gearbeitet wurde.

Fichter und *Panizzon* erhielten aus 3 g Eisessig, 6,76 Kaliumpersulfat und 7,5 cm³ Wasser in 8 Stunden 0,2301 g Bernsteinsäure; *Moritz* und *Wolfenstein* aus 3 g (50 g⁴⁾) Eisessig, 7,2 g (120 g) Kaliumpersulfat und 18 cm³ (300 cm³) Wasser in 8 Stunden 0,048 g (0,8 g) Bernsteinsäure.

Wir haben uns überzeugt, dass bei den von uns in den Versuchen mit Kaliumäthylmalonat gewählten Verdünnungen und Versuchsdauern aus 3 g Eisessig (entsprechend 8,5 C₅H₇O₄K), 27 g Kaliumpersulfat und 75 cm³ Wasser (10 mal so viel als *Fichter* und *Panizzon* anwandten) in 25 Minuten keine nachweisbare Menge von Bernsteinsäure gebildet wird, und kommen somit zum Schluss, die aus Kaliumäthylmalonat erhaltene Bernsteinsäure entstehe durch Oxydation des Estersalzes selbst und nicht auf dem Umweg über die Essigsäure.

Man sieht aus dem Vergleich der Versuche mit Essigsäure und mit Kaliumäthylmalonat sofort, dass das letztere viel leichter oxydiert wird. Die Bildung von Bernsteinsäure-diäthylester bei dieser Reaktion ist ein überzeugender Beweis für den Parallelismus der Oxydation durch Persulfat und derjenigen an der Anode, und damit ist die Synthese von *A. C. Brown* und *J. Walker* wie die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese als elektrochemische Oxydation gekennzeichnet.

¹⁾ Bl. [3] 33, 544 (1905).

²⁾ B. 42, 2534 (1899).

³⁾ Helv. 15, 996 (1932).

⁴⁾ Die Originalzahlen (in Klammern) sind umgerechnet auf 3 g Eisessig.

Stellt man sich einmal vor, die historische Entwicklung unserer Kenntnis über die Synthese der Bernsteinsäure aus Kaliumäthylmalonat hätte den umgekehrten Weg genommen, indem zuerst die Oxydation von malonäthylestersaurem Kalium mit Persulfat und erst hinterher die Elektrosynthese von *Brown* und *Walker* entdeckt worden wäre, so wäre sicher niemand auf den Gedanken verfallen, die einfache Entladung der Anionen für derartige Synthesen verantwortlich zu machen; ihre Erklärung als Oxydation durch besonders wirksame Mittel, wie das Persulfat oder die Platinanode, wäre jedermann als die natürlichste erschienen.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1935.

Procès-Verbal

de l'assemblée générale d'hiver de la Société suisse de Chimie
tenue au Technicum de Bienne le 2 mars 1935.

A. Partie administrative.

La séance est ouverte à 10 h. $\frac{1}{2}$ par le président, M. *Duboux*, qui souhaite la bienvenue à la nombreuse assemblée et salue la présence comme invités de M. le Professeur *Bodenstein*, de Berlin, et de M. le directeur du Technicum de Bienne, qui a bien voulu mettre à la disposition de la Société les locaux nécessaires. Les démarches indispensables à l'organisation de cette assemblée ont été faites par M. *Farine*, membre de la Société, et délégué des autorités officielles de Bienne. M. *Duboux* adresse de vifs remerciements à ces hôtes de la Société Suisse de Chimie. M. le directeur du Technicum de Bienne prononce alors quelques aimables paroles de bienvenue.

Il est ensuite passé à l'ordre du jour:

1^o Le rapport du Comité pour l'année 1934 est lu par M. *Duboux*, président. L'assemblée se lève pour honorer la mémoire des membres décédés au cours de l'année écoulée.

2^o Le rapport du trésorier est présenté, en l'absence de M. *Engi*, empêché d'assister à l'assemblée, par M. *Tobler*. Ce rapport mentionne que la situation financière de la Société est un peu moins favorable que précédemment, puisque pour la première fois l'on enregistre un déficit, il est vrai peu considérable par rapport au mouvement total des fonds. Sans être grave, la situation impose cependant la prudence. Ce rapport est adopté avec remerciements au trésorier.

3^o M. *Rupe* donne connaissance du rapport des vérificateurs des comptes, qui conclut à ce que décharge soit donnée au trésorier pour les comptes de 1934. Cette conclusion est votée à l'unanimité.

4^o M. *Fichter*, président du Comité de Rédaction des *Helvetica Chimica Acta*, donne lecture du rapport du Comité de Rédaction, en agrémentant l'aridité des comparaisons statistiques de quelques remarques spirituelles. Le président, M. *Duboux*, tient à dire combien la Société est reconnaissante à M. *Fichter* de toute la peine qu'il prend pour développer encore le périodique, dont la haute tenue scientifique et la réputation lui sont en grande partie dues.