

435. C. Böttiger: Einführung von Phenolen in Ketonsäuren.
(Eingegangen am 8. September; mitgetheilt in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Brenztraubensäure und Pyrogallol: Dipyrogallopropionsäure.

In derselben Weise wie die Diphenopropionsäure lässt sich auch Dipyrogallopropionsäure bereiten. Zu ihrer Darstellung ist aber grössere Aufmerksamkeit und eine gewisse Erfahrung nothwendig, weil sie von der concentrirten Schwefelsäure angegriffen und in Anhydride umgewandelt wird. Das im Folgenden beschriebene Verfahren hat mir gute Ausbeute geliefert.

In die stark abgekühlte Mischung von ca. 50 ccm kalter, concentrirter Schwefelsäure und 3 ccm Brenztraubensäure werden nach und nach 5 g Pyrogallol eingetragen. Gleich im Anfang des Eintrags tritt eine dunkelrothe Färbung auf; mit der Vermehrung des Zusatzes wird indessen die Flüssigkeit aufgehellt, gelb und etwas schaumig. Man entfernt sie aus dem Kältegemisch und lässt sie allmählich 15° warm und braunroth werden, wodurch sie die schaumige Beschaffenheit verliert und in Eiswasser eingetragen, eine rothgelbe Flüssigkeit liefert. Ist weniger gut gekühlt, mehr Schwefelsäure verwendet oder in grösserem Maassstabe gearbeitet worden, so scheidet sich eine rothe, breiige oder auch bröckliche Masse ab, welche in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist und von derselben abfiltrirt werden kann. Beim Auswaschen mit reinem Wasser löst sich indessen der grösste Theil des auf dem Filter gesammelten Stoffes wieder auf, der ebenso, wie die davon ablaufende Flüssigkeit und die vorhin erwähnte schwefelsäurehaltige Lösung die Eigenschaft besitzt, sich auf Zusatz von Alkalilösung intensiv blau zu färben. Da der mit dieser Eigenschaft ausgestattete Stoff sich sehr leicht in Essigäther löst, so wird mit demselben die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit ausgeschüttelt. Die gewonnene, prächtig rothe Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen des Essigäthers einen dunkelrothen Syrup, der sich in Wasser grösstentheils löst. Lässt man jedoch diese Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sie ein Pulver aus, welches in Wasser schwer aber nicht unlöslich ist, da es sich bei andauernder Behandlung mit demselben auflöst. Das öfters mit ziemlich viel Wasser behandelte und getrocknete Pulver bildet eine braunroth gefärbte Substanz, über welche weiter hinten berichtet wird.

Die von diesem Körper getrennte wässrige Lösung enthält die Dipyrogallopropionsäure. Die Lösung muss bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft werden, weil sich die Säure in höherer Temperatur, schon beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbade, unter Abgabe von Wasser anhydridisirt. Sie trocknet schliesslich zu einer

rissigen, rothen, harzglänzenden Masse aus, welche zerrieben, ein rothes, in kaltem Wasser leicht lösliches, hygroscopisches Pulver darstellt, das sich in Schwefelsäure und Salzsäure schwieriger löst als in Wasser, von Kochsalz aus der wässrigen Lösung gefällt wird. Es löst sich leicht in Eisessig, Aceton und Alkohol, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether und nicht in Chloroform. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Körper, wie weiter unten genauer gezeigt wird, färbt sich dunkel und schmilzt bei etwa 162° . Wird er mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so löst er sich unter geringer Verschmierung auf, beim Abkühlen fällt aus der Lösung ein in Wasser schwer aber vollständig lösliches rothes Pulver, welches sich in Natronlauge mit violetter Farbe auflöst.

Die Analyse des Körpers ergab die folgenden Resultate:

0.3108 g Substanz lieferten 0.6415 g CO_2 , entsprechend 56.29 pCt. C und 0.133 g Wasser, entsprechend 4.75 pCt. H,

0.3627 g Substanz lieferten 0.7483 g CO_2 , entsprechend 56.24 pCt. C und 0.1562 g Wasser, entsprechend 4.78 pCt. H, woraus sich die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$, also die der Dipyrogallopropionsäure, welche C = 55.90 pCt. und H = 4.34 pCt. verlangt, berechnet. Der kleine Ueberschuss im Kohlenstoff, welchen die Analyse ergeben hat, ist zweifelsohne auf eine kleine Menge eines Anhydroderivates, welches der Dipyrogallopropionsäure beigemischt ist, zurückzuführen.

Dipyrogallopropionsaure Salze.

Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe, in verdünnten Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit blauer Farbe auf. Versetzt man die wässrige Lösung der Dipyrogallopropionsäure mit etwas Ammoniak, dann mit Chlorbaryum, Chlorcalcium oder Kupfervitriol, so entstehen dunkelblau gefärbte Niederschläge. Silbersalpeter erzeugt eine schwarze Fällung. Ein Ueberschuss von Ammoniak ist zu vermeiden, weil sich die gefällten Salze sonst, wenn auch langsam, unter Entfärbung oxydiren. Barytwasser, Kalkwasser fällen die Dipyrogallopropionsäure aus ihrer Lösung blau heraus. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung der Säure eine schwärzlich schmutzige Färbung hervor.

Das durchaus amorphe, bei 100° getrocknete, hierdurch dunkel, fast schwarz gewordene Baryumsalz der Dipyrogallopropionsäure, welches sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht auflöst, wurde analysirt.

0.2917 g Substanz lieferten 0.086 g BaSO_4 , entsprechend 17.33 pCt. Ba.

Die Formel $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8)_2\text{Ba}$ verlangt 17.58 pCt. Ba.

Anhydridisirung.

Bereits oben wurde erwähnt, dass die Dipyrogallopropionsäure beim Erhitzen Zersetzung erleide. Wird die Säure auf 100° erwärmt, so spaltet sie Wasser ab, behält aber die rothe Farbe sowie die Löslichkeit in Wasser.

1.3637 g Substanz verloren bei dreistündigem Erhitzen auf 100° 0.6547 g Wasser, entsprechend 4.01 pCt. Wasser.

0.3111 g der getrockneten Materie lieferten bei der Verbrennung 0.6668 g Kohlensäure, entsprechend 58.45 pCt. C und 0.1231 g Wasser, entsprechend 4.39 pCt. Wasserstoff.

Unter der Voraussetzung, dass die Dipyrogallopropionsäure unter den angegebenen Bedingungen ein Molekül Wasser verloren hätte, müsste der Gewichtsverlust 5.59 pCt. betragen. Der anhydridische Körper würde aber auch 59.21 pCt. Kohlenstoff und 3.94 pCt. Wasserstoff enthalten.

Die in der Analyse gefundenen, mit einander harmonirenden Zahlen zeigen, dass die Dipyrogallopropionsäure bei 100° grösstentheils in ein Anhydrid, $C_{15}H_{12}O_7$, umgewandelt wird, welches selbst aber in höherer Temperatur Wasser abzuspalten vermag. Wird Dipyrogallopropionsäure nämlich andauernd auf 155° erhitzt, so färbt sie sich dunkel, fast schwarz, frittet zusammen und ist mit vielen Kügelchen, welche zweifelsohne geschmolzen waren, durchsetzt. Die erkaltete Masse besitzt zerrieben braunrothe Farbe, löst sich nicht mehr in kaltem Wasser und theilweise auch nicht in heissem Wasser und in Essigäther, aber in verdünntem Ammoniak mit violetter Farbe vollständig auf.

1.802 g Dipyrogallopropionsäure verloren beim Erhitzen auf 155° in 5 Stunden 0.186 g Wasser, entsprechend 10.32 pCt Wasser.

Dieser Gewichtsverlust entspricht nicht ganz dem Werth, welcher sich berechnet unter der Voraussetzung, dass die Dipyrogallopropionsäure zwei Moleküle Wasser abgespalten hätte, nämlich 11.18 pCt.

Tiefer in das Molekül der Dipyrogallopropionsäure greift concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur ein. Ca. 1.5 g Dipyrogallopropionsäure wurden vier Stunden mit ca. 10 ccm concentrirter Salzsäure auf 210° erhitzt. Die ursprünglich durch aufgelöste Substanz scharlachroth gefärbte Salzsäure erwies sich nach beendetem Versuch entfärbt und erfüllt mit einer schwarzen, kohleähnlichen Substanz. Die Röhre öffnete sich unter Druck, indem Kohlensäure entwich. Der gut mit Wasser ausgewaschene, schwarze Körper löst sich nicht in siedendem Wasser, Essigäther u. s. w. oder in Ammoniak. Seine Analyse ergab folgende Werthe:

0.198 g Substanz lieferten 0.5045 g Kohlensäure, entsprechend 69.49 pCt. C und 0.064 g Wasser, entsprechend 3.59 pCt. H,

die mit Ausnahme des Wasserstoffs zur Formel $C_{14}H_{10}O_4$, welche 69.42 pCt. C und 4.13 pCt. H verlangt, passen. Zweifelsohne ist der Körper sehr complicirt zusammengesetzt. Bemerkenswerth ist, dass er sich bromiren lässt und dass sich das Bromderivat in verdünnter Natronlauge mit brauner Farbe auflöst.

Aetherificirung.

Wenn ein Gemisch von Dipyrogallopropionsäure, Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol auf 120° erhitzt wird, verschwindet die blaue Farbe und entsteht eine klare braune Lösung, in welcher Jodkalium suspendirt ist. Die Röhre öffnete sich mit starkem Druck, welcher durch erzeugten Methyläther hervorgerufen wurde. Der mit Wasser und etwas Salzsäure versetzte Röhreninhalt schied ein braungefärbtes Pulver ab, welches beim Erwärmen auf dem Wasserbade zusammenschmolz. Das mit Wasser gewaschene, nicht weiter gereinigte Pulver wurde mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 210° erhitzt und verwandelte sich hierdurch unter Abspaltung von Methyl und Kohlensäure in einen schwarzen Stoff. Die Röhre öffnete sich mit starkem Druck. Das entweichende Gas brannte mit grünem Saum. Nach demselben Verfahren wurde der Aethyläther bereitet.

Acetylirung.

Die Dipyrogallopropionsäure löst sich in Essigsäureanhydrid und reagirt damit unter Abspaltung von Wasser schon beim Erwärmen im offenen Gefäss. Zur Darstellung der Acetylderivate kocht man die Lösung ca. 2 Stunden und giesst sie hernach in Aether, wodurch zwei Produkte von einander getrennt werden, von welchen das eine in dem Gemisch der Flüssigkeit mit Aether leicht löslich ist, das andere in kleinerer Menge entstandene darin aber ganz unlöslich ist. Zu diesem Verfahren leitete mich die Beobachtung, dass das Produkt der Acetylirung der Dipyrogallopropionsäure lange Zeit flüssig oder wenigstens teigartig bleibt, wenn die Reaktionsflüssigkeit direkt in Wasser eingetragen wird und dass es hierbei Essigsäure verliert. Verbringt man z. B. die mit Wasser andauernd gewaschene, teigartige Masse in den Exsiccator, so behält sie ihre Beschaffenheit lange Zeit bei, haucht aber ständig Essigsäureanhydrid aus. Das endlich, namentlich bei nachheriger Behandlung mit Wasser leicht erstarrende Produkt bildet ein grauweisses, stark elektrisches Pulver, welches sich in Aether nur theilweise auflöst, beim Erhitzen schmilzt, Essigsäure entbindet, hernach stark aufbläht und verkohlt.

Das mittelst Aether abgesehiedene Acetylderivat ist von braun-gelber Farbe und zersetzt sich erst um 200° völlię.

0.2785 g Substanz lieferten 0.1273 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 35.42 pCt. Acetyl.

Die Hauptmenge des Produktes der Acetyliering, welches beim Eintragen der Flüssigkeit in Aether in Lösung geht, wurde nach dem Verjagen des Aethers und des überschüssigen Essigsäureanhydrides mit Wasser behandelt und in Form eines grauen Pulvers gewonnen, welches bei 105° zusammensintert und bei ca. 110° zu einer klaren rothgelben Flüssigkeit zerfließt. In getrocknetem Zustande löst sich diese Acetverbindung nicht mehr leicht in Aether; wie die vorhin beschriebene Substanz löst sie sich aber leicht in Alkohol, zerfließt in Essigäther, leicht in verdünnter Natroulauge, aber nicht in verdünnten, kohle-sauren Alkalien.

Die Analyse der Substanz führte zu folgenden Resultaten:

0.7274 g Substanz lieferten 0.2152 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 22.92 pCt. Acetyl. Die Magnesia färbte sich bei der Bestimmung des Acetyls intensiv violett.

0.2808 g Substanz lieferten 0.6076 g CO_2 , entsprechend 59.01 pCt. C und 0.1202 g Wasser, entsprechend 4.76 pCt. H.

Die gefundenen Werthe führen zur Formel $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$, welche 58.76 pCt. C und 4.64 pCt. H und 22.17 pCt. Acetyl verlangt. Zweifelsohne besitzt diese Acetverbindung, wie auch die vorhin beschriebene ein hohes Molekulargewicht. Die Letztere dürfte ein Tetraacetylderivat sein, welches 36.44 pCt. Acetyl verlangen würde. Es wurden gefunden 35.42 pCt. Acetyl.

Die Diacetylverbindung lässt sich leicht bromiren. Sie wird in Eisessig aufgelöst, die Lösung zur Mässigung der unter Erwärmung verlaufenden Reaktion mit dem doppelten Volum Chloroform, hernach mit Brom versetzt, wonach lebhaft Bromwasserstoffsäure entbunden wird. Nach 20stündiger Digestion wurde das Chloroform verjagt, der Eisessig mit viel Wasser verdünnt. Das sich abscheidende braune Pulver wurde mit Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt war, gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt im Exsiccator, getrocknet. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Essigäther und gewöhnlichem Aether auf. Beim Erhitzen verliert er Bromwasserstoff und Essigsäure.

0.2604 g Substanz lieferten 0.308 g Bromsilber, entsprechend 50.33 pCt. Brom.

Die Formel $C_{15}H_5Br_5(C_3H_2O)_2O_7$ würde 51.09 pCt. Brom verlangen.

Bromirung.

Zur Bromirung löst man die Dipyrogallopropionsäure in Eisessig, setzt zunächst Chloroform, hernach Brom zu. Sie verwandelt sich hierdurch in ein Gemenge von Pentabrom- und weniger Tribromdipyrogallopropionsäure, welches in Wasser unlöslich ist, der Analyse nach 48.15 pCt. Brom enthält, ebenfalls in Alkohol und Essigäther leicht löslich ist, aber durch Behandeln mit Aether, in welchem sich nur die Pentabromverbindung leicht auflöst, zerlegt werden kann. Die Pentabromdipyrogallopropionsäure ist ein braunes, leicht schmelzendes Pulver, welches schon unter 100° reichlich Bromwasserstoffsäure verliert.

0.2843 g Substanz lieferten 0.3715 g AgBr, entsprechend 55.61 pCt. Brom.

Berechnet für $C_{15}H_9Br_5O_8 : Br = 55.79$ pCt.

Die ein ebenfalls braunes Pulver bildende Tribromdipyrogallopropionsäure, welche beim Erhitzen unter Verlust von Bromwasserstoff ohne zu schmelzen verkohlt, wurde durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 110° in ein Acetylderivat übergeführt, welches sich in verdünnter Natronlauge mit brauner Farbe, schwer in Alkohol, nicht in Aether, aber leicht in Essigäther löst. Seine Farbe ist hellbraun, es schmilzt beim Erhitzen.

0.5085 g Substanz lieferten 0.0862 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 13.13 pCt. Acetyl.

Die Formel $C_{15}H_9Br_3(C_2H_3O)_2O_7$ verlangt 13.6 pCt. Acetyl.

Schmelzen mit Kalihydrat.

Beim Eintragen der Dipyrogallopropionsäure in schmelzendes Kalihydrat entwickelt sich eine tief schwarze Farbe, welche ziemlich widerstandsfähig ist und erst nach einer Stunde einem Gelbweiss Platz macht. Die wässrige gelbe Lösung der Schmelze entbindet auf Zusatz von Schwefelsäure viel Kohlensäure, enthält keine flüchtige fette u. s. w. Säure, giebt aber an Aether zwei saure Stoffe in sehr kleiner Menge ab, welche verschiedene Löslichkeit in Wasser und die Eigenschaft besitzen, mit Eisenchlorid violette Färbung zu erzeugen. Die in Wasser schwer lösliche farblose Säure schmilzt nicht bei 235°, sublimirt aber bei dieser Temperatur bereits stark; sie sublimirt überhaupt ohne zu schmelzen. Die in Wasser mit gelber Farbe leicht lösliche Substanz wurde mit etwas Ammoniak und Silbersalpeter versetzt und hierdurch in einen lichtgelben, auch in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag verwandelt, welcher nach dem Trocknen im Exsiccator 54.09 pCt. Silber enthielt, also die Silbermenge, wie sie etwa dem Phenolsilber entsprechen würde (Aequivalentgewicht).

0.0806 g Substanz lieferten 0.0436 g Silber, entsprechend 54.09 pCt. Silber.

Zu dem beschriebenen Versuch war etwas mehr wie 1 g Dipyrogallopropionsäure verwendet worden.

Anhydrodipyrogallopropionsäure.

Diese Substanz entsteht neben der Dipyrogallopropionsäure und wird in der früher angegebenen Weise von derselben getrennt. Sie besitzt braunrothe Farbe und löst sich bei andauernder Behandlung mit heissem Wasser völlig auf. Dagegen löst sie sich in Essigäther nur wenig, aber leicht in Ammoniak mit violetter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen violettblauen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° 18.2 pCt. Baryum enthält, was beweist, dass die Carboxylgruppe der Dipyrogallopropionsäure bei der Anhydridisirung zunächst nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Analyse der Anhydrodipyrogallopropionsäure führte zu folgenden Ergebnissen:

0.367 g Substanz lieferten 0.7897 g Kohlensäure, entsprechend 58.69 pCt. C, und 0.1458 g H₂O, entsprechend 4.40 pCt. H.

0.264 g Substanz lieferten 0.5739 g Kohlensäure, entsprechend 58.9 pCt. C., und 0.1076 g H₂O, entsprechend 4.52 pCt. H.

Berechnet für C₁₅H₁₂O₇: C = 59.21 pCt. H = 3.94 pCt.

Acetylierung.

Die Anhydrodipyrogallopropionsäure wurde durch Kochen mit Acetanhydrid acetylirt. Sie verwandelt sich hierdurch weitaus zum grössten Theil in ein bräunlich graues Pulver, welches sich in Aether nicht löst und dieser Eigenschaft wegen vom überschüssigen Anhydrid und kleinen Mengen der weiter unten zu besprechenden Substanz getrennt werden kann. Die Substanz riecht, wenn sie auch gut mit Aether ausgewaschen ist und dieser farblos abläuft, stark nach Acetanhydrid. Eine alsbald mit dem schnell abgetrockneten Körper ausgeführte Acetylbestimmung hatte folgendes Resultat:

0.358 g Substanz lieferten 0.175 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 37.88 pCt. Acetyl.

0.6669 g derselben Substanz wurden in den Exsiccator verbracht. Man ermittelte, dass die Substanz nach 24 Stunden 0.0426 g oder 6.4 pCt. an Gewicht verloren hatte. Dieser Gewichtsverlust kommt zumeist auf Rechnung des Essigsäureanhydrids, denn

0.382 g Substanz lieferten nunmehr nur noch 0.1686 g Mg₂P₂O₇ oder 32.78 pCt. Acetyl.

Die Anhydrodipyrogallopropionsäure dürfte diesen Resultaten nach bei der Acetylierung zunächst ein Additionsprodukt eines Acetderivats mit Acetanhydrid liefern und ein analoges Verhältniss dürfte bei der

Dipyrogallopropionsäure obwalten. Das beschriebene Acetylderivat löst sich nicht in verdünnten kohlensauen Alkalien. Bei 197° beginnt es sich zusammenzuziehen und zeigt bei ca. 204° in undeutlicher Weise Schmelzerscheinung.

Aus der von diesem Acetylderivat getrennten ätherischen Lösung wurde nach dem Verjagen des Aethers und des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Behandeln mit Wasser ein bräunliches, gleichfalls in Alkalicarbonaten unlösliches Acetylderivat gewonnen, welches sich bei 123° zusammenzieht und bei 132° zu einer klaren röthlichen Flüssigkeit schmilzt.

0.5015 g Substanz lieferten 0.158 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 24.4 pCt. Acetyl.

0.5328 g Substanz lieferten 0.1694 g $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend 24.63 pCt. Acetyl.

Die Magnesia wird bei der Acetylbestimmung dieser Substanz, welche das Diacetderivat der ganz anhydrid'schen Dipyrogallopropionsäure sein dürfte, grau gefärbt und nicht violett, wie durch die eben beschriebene Diacetverbindung der Dipyrogallopropionsäure.

Bromirung.

Bereits in einer Anmerkung zu meinem Aufsatz über Diphenopropionsäure (13. Heft) habe ich Einiges über Bromderivate der Anhydrodipyrogallopropionsäure angedeutet. Ich fand es neuerdings zweckmässig, die Bromirung in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform auszuführen. Hierdurch werden braun gefärbte, in Wasser unlösliche, bromreichere Derivate gewonnen, und zwar entsteht ein Gemenge von Tribrom- und Pentabromanhydrodipyrogallopropionsäure, welches sich in Alkohol, namentlich in Essigäther leicht auflöst, aber nur theilweise in Aether löslich ist. Der bromreichere Körper geht in Lösung, Tribromanhydrodipyrogallopropionsäure bleibt ungelöst. Während die Analyse des Gemischs 48.8 pCt. Brom ergeben hatte, erhielt ich bei der Analyse des in Aether unlöslichen Bromkörpers nur mehr 44.68 pCt. Brom, den Werth also, welchen das Tribromderivat verlangt, nämlich 44.36 pCt. Brom.

0.3675 g Substanz lieferten 0.386 g Bromsilber, entsprechend 44.68 pCt. Brom.

Nachschrift.

Die Mittheilung der HHrn. v. Pechmann und Duisberg¹⁾, von der ich am 13. d. M. Kenntniss nahm, veranlassten mich, die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Acetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2119.

und Pyrogallol von Neuem zu prüfen. Ich kann die Angaben der Herren über den Verlauf dieser Condensation lediglich bestätigen. Dieselbe unterscheidet sich von der von mir studirten Condensation der Brenztraubensäure schon während ihres Verlaufs äusserlich, auch weicht die Farbe der in Wasser eingetragenen Flüssigkeiten sehr von einander ab. Da sich die farblosen Krystalle des Acetessigäthercondensationsproduktes aus der zunächst gelb gefärbten, vielleicht noch ein Zwischenprodukt enthaltenden, dann farblos werdenden, wässrigen Flüssigkeit erst nach einiger, wenn auch kurzen Zeit abscheiden, so können sie leicht übersehen werden und es kann der Glaube aufkommen, der Acetessigäther vermöge sich mit Phenolen nicht zu condensiren.

Worms am Rhein, den 15. September 1883.

436. R. Anschütz: Ueber die Aethyloxalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Septbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aethersäuren der mehrbasischen Säuren sind in freiem Zustand kaum bekannt und selbst von der so genau untersuchten, einfachsten, zweibasischen Säure, der Oxalsäure, kennt man nur methyl- und äthyl-oxalsäure Salze, sowie einige andere Abkömmlinge der Methyl- und Aethyloxalsäure, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die freien Säuren in reinem Zustand zu gewinnen.

Bei der Bildungsweise des Oxaläthers, die nach Mitscherlich's und Löwig's Vorschlag meist zur Darstellung dieses Aethers angewandt wird, nämlich Destillation entwässerter Oxalsäure mit dem gleichen Gewichte absoluten Alkohols, bilden sich bekanntlich neben dem Oxaläther beträchtliche Mengen Ameisenäther. Löwig giebt an, dass er nach Versuchen seiner Schüler Pinzger und Hornung zu der Ansicht gelangt sei, dass der Ameisenäther seine Entstehung bei dieser Reaktion dem Zerfallen von zunächst gebildeter Aethyloxalsäure verdanke. In wie weit die in Pinzger's Dissertation¹⁾ beschriebenen Versuche die Bildung des Ameisenäthers aus Aethyloxalsäure beweisen, darauf will ich hier nicht näher eingehen, sondern nur anführen, dass Pinzger selbst diese Bildung des Ameisenäther aus Aethyloxalsäure nur für wahrscheinlich erklärt.

Es ist mir kürzlich gelungen, nicht nur die Bildung der Aethyloxalsäure bei der Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf absoluten Alkohol mit Sicherheit nachzuweisen, sondern die Aethyloxalsäure

¹⁾ De origine aetheris formicici ex aethere oxalico. 1861.