

675. Wilhelm Wislicenus: Ueber Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. December.)

Lässt man Oxalester und Essigester unter den später beschriebenen Bedingungen auf Natrium einwirken, so vereinigen sie sich damit unter Wasserstoffentwicklung und Alkoholabspaltung zu einer krystallisirten Natriumverbindung. Dieser Körper verhält sich dem Natracetessigester ähnlich und ist offenbar das Natriumderivat eines neuen Keton-säureesters von der Formel



welcher den Namen Oxalessigester führen möge.

Zu seiner Darstellung werden 20 g Oxalester in 100 g absolutem Aether gelöst und 3 g Natrium in Drahtform zugegeben. Es tritt dabei keine Reaction ein. Hierauf werden 12 g reiner Essigester durch einen Tropftrichter langsam hinzugefügt. Unter Wasserstoffentwicklung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit löst sich das Metall, und nach 12 Stunden ist der Inhalt des Kolbens breiig erstarrt. Die Substanz erscheint nach dem Abfiltriren, Waschen mit absolutem Aether und Trocknen über Schwefelsäure als schwach gelbliches Pulver, welches aus heissem absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen, verfilzten Nadelchen krystallisirt. Der Natriumgehalt war der von der Formel $C_8 H_{11} O_5 Na$ geforderte: gefunden 10.97 pCt., berechnet 10.95 pCt. Gewöhnlich betrug die Ausbeute 60 pCt. vom angewandten Oxalester, oft aber viel mehr. In Wasser löst sich die Natriumverbindung, bleibt aber dabei nicht lange unverändert. Die Lösung giebt Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Kupfersulfat und Silbernitrat. Die Silberverbindung zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung.

Zersetzt man die Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man den Oxalessigester als ziemlich dickflüssiges, fast farb- und geruchloses Oel, welches sich beim Erhitzen vollständig zersetzt und deshalb durch Destillation nicht zu reinigen ist. Eisenchlorid ruft in der verdünnt alkoholischen Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung hervor, welcher die violette Nuance der entsprechenden Acetessigesterreaction mangelt. Die Substanz reagirt sauer, löst sich in Alkalien und giebt mit Barytwasser einen Niederschlag.

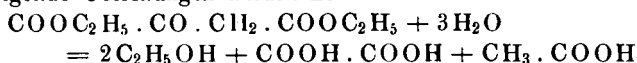
Die oben angeführte Formel wird durch nachstehende Versuche bewiesen.

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser entstehen Oxalsäure und Essigsäure; bei der Einwirkung verdünnter 10 procentiger Schwefelsäure in der Wärme löst sich das Oel unter Kohlensäureentwicklung; gleichzeitig bildet sich neben Alkohol Brenz-

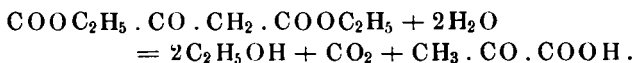
traubensäure. Die letztere wurde durch ihr charakteristisches Phenylhydrazinderivat nachgewiesen. (Schmelzpunkt 190° bei raschem Erhitzen.) Gefunden 15.7 pCt. Stickstoff, auf $C_9H_{10}N_2O$ berechnet 15.7 pCt.

Diese Beobachtung erinnert an eine Notiz von Beilstein und Wiegand¹⁾, welche bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure statt der erwarteten zweibasischen Ketonsäure $COOH.CO.CH_2.COOH$ Kohlensäure und Brenztraubensäure erhielten.

Die beiden Reactionen des Oxalessigesters entsprechen vollständig der Säure- und Ketonspaltung des Acetessigesters. Sie lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



und



Schwieriger ist es, eine Verseifung ohne Lösung der Kohlenstoffkette zu bewirken. Ich benutzte dazu die Methode von Ceresole²⁾, welche zur Darstellung der freien Acetessigsäure geführt hat. Beim Oxalessigester führt sie aber nur zu einer theilweisen Verseifung. Es entsteht ein Oel, welches nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieselbe muss durch Umkrystallisiren aus Benzol von einer kleinen Menge Oxalsäure befreit werden und bildet dann kleine, sternförmig gruppirte Nadelchen, welche stark saure Reaction und sauren Geschmack besitzen, in Alkohol, Aether und Wasser sich sehr leicht lösen und unscharf bei etwa 90° schmelzen.

Die Analyse ergibt die Formel $C_6H_8O_5$, und diese Zusammensetzung lässt die Substanz als den Monoäthylester der Oxal-essigsäure erscheinen.

	Gefunden	Berechnet
C	44.80	45.00 pCt.
H	5.05	5.00 »

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, mit salzsaurem Phenylhydrazin einen schön krystallisirten Niederschlag. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung.

Eine weitere Verseifung ist noch nicht gelungen, da ein grösserer Ueberschuss von Kali die Folge hat, dass sich die Menge der Oxalsäure zu Ungunsten der Ausbeute an Monoäthylester vermehrt.

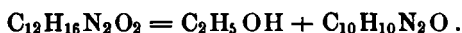
¹⁾ Diese Berichte XV, 1499.

²⁾ Diese Berichte XV, 1872.

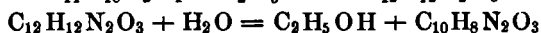
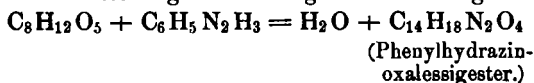
Die erwähnten Thatsachen lassen wohl keinen Zweifel mehr über die Natur des Oxalessigesters zu, und damit bietet sich die Aussicht, dass sich hier alle beim Acetessigester gefundenen Reactionen wiederholen werden. Der Oxalessigester verdient wohl dadurch noch Interesse, dass er α - und β -Ketonsäureester zugleich ist und als eine neue Zwischenstufe in der Reihe von der Bernsteinsäure zur Dioxyweinsäure angesehen werden kann.

Dass er in der That ähnlich wie der Acetessigester als Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen geeignet ist, beweist die Untersuchung des Phenylhydrazinderivates. Dasselbe entsteht aus Oxalessigester direct oder in ätherischer Lösung oder durch Versetzen der wässrigen Lösung der Natriumverbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin. Es krystallisirt in Blättchen und ist bei höherer Temperatur unbeständig.

Nach L. Knorr¹⁾ verliert Phenylhydrazinacetessigester beim Erwärmen Alkohol und geht in »Methyloxychinizin« über nach der Gleichung:



Durch Kochen des Phenylhydrazinoxalessigesters mit Wasser und Verseifen des öligen Productes mit Kalilauge wurde eine in Nadelchen krystallisirte Säure von der erwarteten Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ erhalten. Man kann ihre Entstehung durch folgende Gleichungen ausdrücken:



	Gefunden	Berechnet
C	58.79	58.82 pCt.
H	4.22	3.92 »
N	13.74	13.72 »

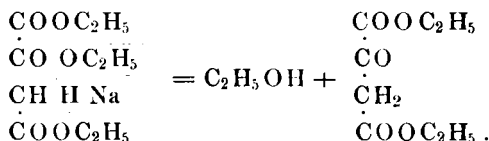
Diese Säure giebt die Reactionen der Chinizinderivate: mit Eisenchlorid in heisser wässriger Lösung einen blauen Farbstoff, mit salpetriger Säure ein rothes Nitrosoderivat. Sie zersetzt sich bei etwa 250° , ohne zu schmelzen, und löst sich leicht in Alkohol, schwer in heissem Wasser, kaum in Aether und kaltem Wasser.

Was nun die Bildung des Natriumoxalessigesters anlangt, so ist sie der Acetessigestersynthese analog. Nimmt man mit Baeyer²⁾ an, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester zunächst der hypothetische Natriumessigester $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ entsteht, welcher dann mit einem weiteren Molekül Essigester zum Acetessigester zusammentritt, so kann man sich leicht folgendes Bild machen:

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2032.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

Bei dem in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche findet der Natriumessigester im Augenblicke seiner Entstehung keinen freien Essigester, dagegen einen Ueberschuss von Oxalester vor und die Reaction wird sich folgendermaassen vollenden:



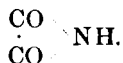
Es ist dies meines Wissens das erste Beispiel, dass sich zwei verschiedene Ester durch Natrium verketteten lassen, und es liegt nahe, durch Anwendung anderer Säureester diese Synthese von β -Keton-säureestern zu verallgemeinern. Ich bitte deshalb, mir diese bereits begonnenen Versuche, sowie die Untersuchung des Oxallessigesters für einige Zeit zu überlassen.

676. H. Ost und A. Mente: Ueber das Oxalimid.

(Eingegangen am 21. December.)

Um zu Spaltungsproducten des Pyridins zu gelangen, haben wir u. a. salpetrige Säure auf Komenaminsäure (Dioxyipyridincarbon-säure) einwirken lassen. Bei Gegenwart von Wasser tritt vollständiger Zerfall der Komenaminsäure zu Oxalsäure, Blausäure u. s. w. ein; wenn man dieselbe aber in Eisessig suspendirt und unter mässiger Abkühlung Salpetrigsäureanhydrid einleitet, so entsteht neben der in Lösung gehenden Oxalsäure ein krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper in geringer Menge, welcher in Eisessig nur wenig löslich ist.

Das Krystallpulver wird durch kochendes Wasser zersetzt, lässt sich aber aus Wasser von 60° unverändert umkrystallisiren und besitzt die Zusammensetzung des bisher nicht bekannten Oxalimids



Es ist uns gelungen, denselben Körper von der Oxalsäure ausgehend zu gewinnen, und zwar aus Oxaminsäure durch Abspaltung von Wasser mit Phosphorpentachlorid:

