

Dasselbe unterscheidet sich vom Pyridin hinsichtlich seines Geruches gar nicht, hinsichtlich seines Siedepunktes nur wenig, hinsichtlich seiner Salze dagegen nicht unerheblich.

Genauere Angaben über das Thiazol und andere nach dieser Methode gewonnene Homologe werden demnächst in den »Annalen der Chemie« publicirt werden.

Zürich, im August 1888.

#### 476. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxallävulinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus meinen Versuchen zur Synthese von Ketonsäureestern<sup>1)</sup> geht hervor, dass sich jene Ester, welche eine CH<sub>2</sub>-Gruppe benachbart zur Carbäthoxylgruppe enthalten, durch Natrium oder Natriumäthylat, besonders leicht mit Oxalsäureester, in Reaction bringen lassen. Nachstehend soll über die Versuche mit Lävulinsäureester berichtet werden, indem ich mir Mittheilungen über die Vereinigung von Oxalester mit Bernsteinsäureester, Acetessigester und Malonsäureester vorbehalte.

##### Oxallävulinsäureester.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ist conform mit der zweiten von mir angegebenen (a. a. O. S. 315) Bereitungsweise des Oxalessigesters.

Nachdem man sich trockenes Natriumäthylat aus einer gewogenen Menge Natrium bereitet hat, übergiesst man es mit der zehnfachen Menge absolutem Aether, fügt etwas mehr als die für 1 Molekül berechnete Menge Oxalester unter anhaltendem Schütteln hinzu und lässt nach der Lösung des Aethylates ca. 12 Stunden ruhig stehen. Dann wird die berechnete Menge Lävulinsäureester zugegeben. So vermeidet man, dass letzterer noch freies Natriumäthylat vorfindet, auf welches er lebhaft einwirkt, welches aber bei obigem Verfahren vollständig vom Oxalester gebunden wird. Nach mehrtägigem Stehen wird die trübe ätherische Lösung mit Wasser unter Kühlung geschüttelt, die ätherische Schicht, welche noch Oxalester enthält, abgehoben und die alkalische wässrige Lösung angesäuert. Dabei scheidet

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 306 ff.

sich der Oxallävulinsäureester als helles Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird dann mit wenig Soda gewaschen, filtrirt und bei gelinder Temperatur von Aether befreit.

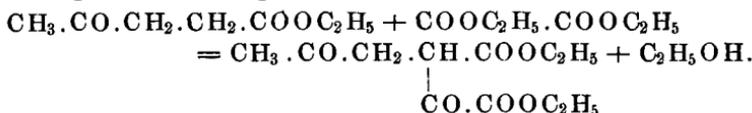
Der rohe Oxallävulinsäureester (ca. 80 pCt. vom angewandten Lävulinsäureester) lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Man kann ihn aber durch Ansäuern der unten beschriebenen Kupfer- oder Kaliumverbindung und Ausäthern in reinerem, destillirbarem Zustande gewinnen.

Er siedet dann unter einem Drucke von 27 mm bei 198° und stellt ein farbloses, dickliches Oel dar, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Barytwasser erzeugt einen weissen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Verbindung ist die erwartete  $C_{11}H_{16}O_6$  und ist durch directe Analyse wie durch die Analyse mehrerer Derivate festgestellt.

0.1622 g gaben 0,3200 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	53.84	54.09 pCt.
H	6.94	6.56 »

Die Constitution dieses Esters ist noch nicht ermittelt. Er könnte nach folgender Gleichung entstanden sein:



Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der Oxalester-Rest auch an ein zur Ketogruppe benachbartes Kohlenstoffatom tritt.

#### Kupferoxallävulinsäureester.

Diese Verbindung entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des freien Esters mit einer Lösung von essigsauerm Kupfer versetzt. Es scheidet sich alsdann ein schmutzig-grüner Niederschlag ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem absolutem Alkohol erhält man ihn rein in Form dunkelgrüner, sehr kleiner Nadelchen, die unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol sind und zwischen 190 und 200° langsam unter Zersetzung schmelzen.

I. 0.1594 g gaben 0.0225 g Kupferoxyd.

II. 0.1905 g gaben 0.3327 g Kohlensäure und 0.0977 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{16}O_6)_2Cu$
C	47.63	48.09 pCt.
H	5.71	5.46 »
Cu	11.27	11.48 »

## Kaliumoxallävulinsäureester.

Dieser Körper wurde erhalten, als die ätherische Lösung des Esters mit festem Kaliumcarbonat versetzt wurde. Nach längerem Stehen hatte sich eine weisse, voluminöse Krystallmasse gebildet, welche aus siedendem Alkohol in haarfeinen, glänzenden, verfilzten Nadelchen krystallisirte. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt Niederschläge mit den Salzen der Schwermetalle. Bei 180—183° schmilzt die Verbindung unter lebhafter Gasentwicklung.

0.2507 g gaben 0.0778 g  $K_2SO_4$ .

	Gefunden	Berechnet
K	13.93	13.83 pCt.

## Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxallävulinsäureester.

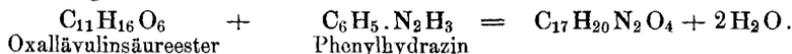
Gleiche Moleküle der beiden Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt und Bildung eines öligen Productes auf einander ein. Erwärmt man aber das Reaktionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade, dann bildet sich ein fester Körper, welcher durch Waschen mit verdünnter Essigsäure und Ausbreiten auf Thontellern von öliger Verunreinigung befreit wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr wenig absolutem Alkohol oder aus Ligroin erhält man dann seideglänzende, büschelartig vereinigte Nadeln, welche unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol sind. Die Substanz besitzt schwachbasische Eigenschaften: sie löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder heraus. Der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°.

0.1743 g gaben 14.3 ccm Stickstoff bei 744 mm und 21°.

0.1623 g gaben 0.3821 g Kohlensäure und 0.0972 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
C	64.21	64.56 pCt.
H	6.67	6.33 »
N	9.14	8.86 »

Der Analyse zufolge sind also gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Oxallävulinsäureester unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zusammengetreten:



Offenbar hat eine Ringschliessung stattgefunden, indem die beiden Stickstoffatome des Phenylhydrazins sich zwischen die beiden Ketokohlenstoffatome eingefügt haben. Ob der neue Körper aber den Pyridazinen<sup>1)</sup> oder den Pyrazolen<sup>2)</sup> zuzurechnen ist, muss bis zur

<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte XVIII, 304; 1568.

<sup>2)</sup> Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

Feststellung der Constitution des Oxallävulinsäureesters dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist er ein Dicarbonsäureester, wie die Verseifung beweist. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Kalisalz einer Säure  $C_{13}H_{12}O_4N_2$ , welche man der angesäuerten wässerigen Lösung derselben durch Aether entziehen kann. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Nadelchen mit einem Molekül Krystallwasser. In Alkohol und Sodalösung löst sie sich leicht, in letzterer unter Kohlensäureentwicklung. Der Schmelzpunkt der trockenen Verbindung liegt bei  $165-167^\circ$ .

- I. 0.0695 g verloren bei  $107^\circ$  0.0045 g Wasser.  
 II. 0.1514 g gaben 0.3111 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.  
 III. 0.1359 g gaben 0.2799 g Kohlensäure und 0.0646 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{12}O_4N_2 + H_2O$
H <sub>2</sub> O	6.47	—	—	6.47 pCt.
C	—	56.04	56.17	56.11 »
H	—	5.29	5.30	5.04 »

Würzburg, 10. Aug. 1888.

#### 477. F. Schütt: Analyse eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium auf polaristrobometrischem Wege.

(Eingegangen am 11. August.)

Der Einfluss, den inactive Körper auf die Rotation circularpolarisirender Substanzen ausüben, ist neuerdings zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden<sup>1)</sup> und wurde von Landolt darauf hingewiesen und durch ein Beispiel an der Borsäure demonstriert, wie dieser Einfluss umgekehrt benutzt werden kann, um die in einer Lösung befindliche Menge inactiver Substanz neber einer bekannten Menge activer quantitativ zu bestimmen. Als besonders geeignet erwies sich durch ihre leichte Veränderlichkeit die Weinsäure nebst ihren Salzen. Es lag deshalb nahe, die Brauchbarkeit derselben für die optische Analyse solcher Körper näher zu prüfen, deren Be-

<sup>1)</sup> Vergl. H. Landolt, Sitzungsbericht d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch., physik. mathem. Classe 1887, 24. November oder diese Berichte XXI, 191. Pribram, Sitzungsbericht d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem. nat. Classe, Bd. XCVII, Abth. II b. April 1888 und ibid. b. Juni 1888.