

Es giebt also 1 L Gas rund  $\frac{3}{4}$  soviel Wärme wie 1 g Kohle (8080 Cal.) oder 1 cbm soviel wie 0.75 kg Kohle. Die Preise dieser Quantitäten stellen sich hier in Tübingen zur Zeit etwa wie 8 : 1, wogegen allerdings das Gas bei richtiger Construction des Ofens den Vortheil der grösseren Ausnutzung hat, so lange man die Kohlen in gewöhnlichen Oefen brennt. Bekanntlich haben aber die Meidingerschen mit Coaks oder Anthracit geheizten Zimmeröfen den gleichen Vorzug, dass sie die Verbrennungsgase mit einer kaum merkbaren Wärmemenge entlassen, also fast die ganze erzeugte Wärme an die Zimmerluft abgeben. Im Vergleich mit ihnen stellt sich also der Preis der Gasheizung wirklich auf etwa das achtfache.

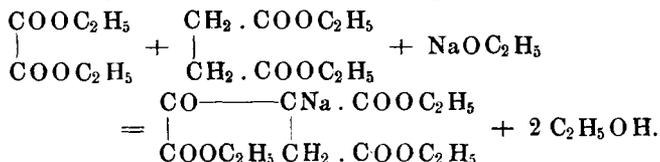
Tübingen, im März 1889.

## 182. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxalbernsteinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

Oxalester und Bernsteinsäureester lassen sich mit Hilfe von Natriumäthylat nach folgender Gleichung vereinigen:



Es entsteht die Natriumverbindung eines neuen  $\beta$ -Ketonsäureesters, der seiner Bildungsweise entsprechend den Namen Oxalbernsteinsäureester führen möge.

### Darstellung des Oxalbernsteinsäureesters.

Aus 15 g Natrium bereitet man sich in einem Kolben alkoholfreies Natriumäthylat, übergiesst dasselbe mit ganz absolutem Aether und fügt portionenweise unter Umschütteln 100 g Oxalester hinzu. Unter diesen Bedingungen löst sich, wie schon früher angegeben <sup>1)</sup>, das Natriumäthylat langsam auf, indem es sich unter Wärmeentwicklung mit dem Ester verbindet — eine Reaction, welche zuerst Claisen beim Benzoësäureester und Natriumäthylat beobachtet hat. Zu der

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 315 f; diese Berichte XXI, 2583.

trüben Flüssigkeit giebt man nach mehrstündigem Stehen 119 g Bernsteinsäureester. Man erhält so eine klare gelbe Lösung, welche selbst nach mehreren Monaten keine Krystalle absetzt. Schon nach wenigen Tagen hat sich aber die in der Gleichung ausgedrückte Reaction vollzogen. Man schüttelt unter Abkühlen mit Wasser durch, hebt die überstehende Aetherschicht, welche noch etwas unveränderten Bernsteinsäureester enthält, ab und zersetzt die in dem Wasser gelöste Natriumverbindung durch verdünnte Säure. Der Oxalbernsteinsäureester scheidet sich als schweres Oel aus, und wird ausgeäthert. Die Aetherlösung wäscht man mit wenig Sodalösung, filtrirt sie durch trockene Filter und entfernt den Aether im Vacuum. Es hinterbleiben dann etwa 150 g eines schwach gelblichen Oeles. Dieses Rohproduct lässt sich auch im Vacuum nur unter Zersetzung destilliren. Das Resultat dieser Zersetzung ist ein farbloses, unter 30 mm Druck bei 200—205° siedendes Oel, welches kein Ketonsäureester mehr ist.

#### Reinigung des Oxalbernsteinsäureesters.

Die Metallverbindungen des Oxalbernsteinsäureesters krystallisiren schlecht und lassen sich deshalb nicht leicht rein gewinnen. Immerhin lässt sich die Kaliumverbindung zur Reinigung des Esters benutzen. Man stellt dieselbe dar, indem man die Aetherlösung des rohen Esters mit wenig reinem kohlsaurem Kali versetzt, nach einiger Zeit von der flockigen Ausscheidung abfiltrirt und nun das Filtrat abermals mit einer grösseren Portion gepulverten kohlsauren Kalis stehen lässt. Dabei bildet sich der Kaliumoxalbernsteinester, eine schneeweisse, feinkrystallinische lockere Masse, welche sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich ist, aus den Lösungen aber nicht krystallisirt und deshalb nicht reingewonnen oder von beigemengtem kohlsaurem Kali getrennt werden kann. Wenn man aber nun die Kaliumverbindung durch Säuren zersetzt, erhält man den Ester in so reinem Zustande, dass er sich im Vacuum destilliren lässt. Er siedet unter einem Druck von 16—18 mm nach dreimaliger Rectification bei 155—156° und bildet eine wasserklare, farblose ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. In Wasser ist er unlöslich, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. und löst sich leicht in Alkali. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung.

Die Analysen ergeben etwas zuviel Wasserstoff und es scheint, dass auch eine wiederholte Destillation nicht zu einem reineren Präparate führt. Indessen erscheint die Zusammensetzung des Körpers durch die Bildungsweise und das Phenylhydrazin-Condensationsproduct als feststehend.

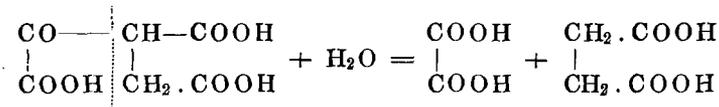
- I. 0.1892 g gaben 0.3634 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.
- II. 0.1612 g gaben 0.3105 g Kohlensäure und 0.1038 g Wasser.
- III. 0.1203 g gaben 0.2316 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser.

	I.	Gefunden		Berechnet
		II.	III.	für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>
C	52.38	52.53	52.50	52.55 pCt.
H	7.28	7.17	7.37	6.57 »

Die Lösung der Natriumverbindung giebt mit den Schwermetallsalzen Niederschläge. Die Silberverbindung wird durch gelindes Erwärmen unter Schwärzung zerstört. Eine Kupferverbindung konnte nicht rein gewonnen werden, da sie nicht krystallisirte.

#### Spaltungen des Oxalbernsteinsäureesters.

Schon beim gelinden Erwärmen einer verdünnten Lösung des Oxalbernsteinsäureesters zerfällt derselbe in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure, eine Reaction welche der Säurespaltung des Acetessigesters entspricht:



Zum Nachweis der Spaltungsproducte wurden 3 g Oxalbernsteinsäureester mit alkoholischem Kali erwärmt und das ausgeschiedene Salzgemenge (3.5 g) in 2 Theile getheilt. Zum Nachweis der Oxalsäure wurde die erste Hälfte in verdünnter essigsaurer Lösung heiss mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag mit heisser verdünnter Essigsäure und Wasser gut ausgewaschen und bei 107° getrocknet.

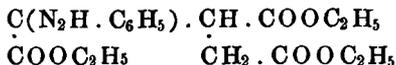
0.1359 g des Kalksalzes hinterliessen beim Glühen 0.0520 g Calciumoxyd, entsprechend 38.26 pCt., während sich für oxalsauren Kalk C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca + H<sub>2</sub>O 38.36 pCt. berechnen.

Die andere Hälfte des Salzgemenges wurde mit wenig verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und mehrmals mit siedendem Aether behandelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten circa 1 g eines Säuregemisches. Dasselbe wurde wiederholt der Destillation unterworfen. Während sich ein Theil zersetzte (die Oxalsäure), wurde schliesslich ein erstarrendes Destillat vom Siedepunkte 250—255° erhalten, welches aus Chloroform in Nadelchen vom Schmelzpunkte 120° krystallisirte, alles Eigenschaften, die dem erwarteten Bernsteinsäureanhydrid zukommen.

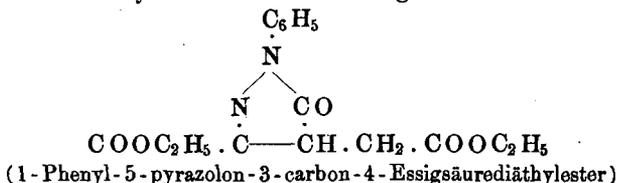
Beim Kochen des Oxalbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 180° löst er sich unter Kohlensäureentwicklung. Diese Zersetzung würde der Ketonspaltung entsprechen. Als Reactionsproduct wurde jedoch bis jetzt nur ein saurer Syrup erhalten, welcher mit Phenylhydrazin kein Condensationsproduct zu liefern, also auch keine Ketongruppe zu enthalten scheint. Die Versuche sind noch unvollendet.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Oxalbernsteinsäureester.

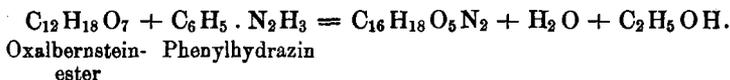
Wenn man moleculare Mengen von Oxalbernsteinsäureester und reinem Phenylhydrazin mischt, so erwärmt sich die Masse und trübt sich durch Ausscheidung von Wasser. Löst man das harzige Product in concentrirter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine intensiv rothviolette Färbung. Diese Reaction ist von Bülow<sup>1)</sup> bei den Säurehydraziden gefunden worden, sie ist aber auch den Hydrazonen mancher  $\beta$ -Ketonsäureester<sup>2)</sup> eigen. Ohne Zweifel hat sich das Hydrazon des Oxalbernsteinsäureesters gebildet:



Beim Erhitzen dieser Verbindung auf 150—170° entwickelt sich Alkohol und die Masse erstarrt nach längerem Stehen. Beim Kochen mit Eisessig findet die gleiche Reaction statt, deren Resultat sehr wahrscheinlich ein Pyrazolonderivat von folgender Constitution ist:



Dasselbe wird aus verdünntem Alkohol in haarfeinen zu Büscheln gruppirten Nadelchen gewonnen, welche in Alkohol, Benzol, Aether und Alkali leicht löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 128—130° schmelzen. Wie es den Knorr'schen Pyrazolonsynthesen entspricht, ist der Körper nach folgender Gleichung entstanden:



0.1355 g gaben 0.2991 g Kohlensäure und 0.0729 g Wasser.

0.1539 g gaben 11.6 ccm Stickstoff bei 10° und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	60.21	60.38 pCt.
H	5.99	5.66 >
N	9.02	8.80 >

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett, aber nicht sehr intensiv gefärbt. Von rauchender Salzsäure wird die Verbindung leicht gelöst; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich wieder aus.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 194.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Durch alkoholisches Kali können die beiden Carbäthoxygruppen verseift werden. Das sich fest ausscheidende Kalisalz wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit etwas Aether geschüttelt (welcher einige Verunreinigungen aufnimmt). Nach einigen Stunden hat sich die Säure ausgeschieden und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein in fast farblosen, glänzenden Nadelchen gewonnen werden. Sie besitzen die erwartete Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}N_2O_5$ , enthalten aber noch 1 Molekül Krystallwasser, welches bei  $125^{\circ}$  entweicht.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0.1332 g gaben 6.2497 cc Kohlensäure und 0.0580 g Wasser.

0.1970 g gaben 17.7 ccm Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 730 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $O_{12}H_{10}N_2O_5 + H_2O$
C	51.13	51.43 pCt.
H	4.85	4.29 »
N	10.08	10.00 »

Wasserbestimmung:

0.9753 g verloren bei  $125^{\circ}$  0.0600 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
$H_2O$	6.15	6.43 pCt.

Analyse der getrockneten Säure:

0.1559 g gaben 0.3132 g Kohlensäure und 0.0553 g Wasser.

0.1605 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 750 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$
C	54.79	54.96 pCt.
H	3.94	3.82 »
N	10.56	10.69 »

Die Säure schmilzt bei  $228 - 229^{\circ}$ , ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Von Soda wird sie unter Kohlensäureentwicklung gelöst. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dunkelviolett.

Im Anschluss an die vorstehenden Resultate habe ich versucht, 2 Moleküle Oxalester mittelst Natriumäthylat mit 1 Molekül Bernsteinester in Reaction zu bringen, um zum Dioxalbernsteinsäureester,



zu kommen, dessen weitere synthetische Derivate von Interesse sein würden.

In der That vereinigen sich leicht 2 Moleküle Oxalester mit einem Molekül Bernsteinsäureester; statt des erwarteten Körpers von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{22}O_{10}$  entstand aber ein Ester  $C_{14}H_{16}O_9$ ,

welcher demnach ein Molekül Alkohol weniger enthält. Er besitzt den Schmelzpunkt 89—90° und giebt in alkoholischer Lösung die rothe Eisenchloridreaction. Die von ihm sich durch stufenweise Verseifung ableitenden Säuren zeigen eigenthümliche reducirende Eigenschaften. Das Kupfersalz wird beim Kochen sofort reducirt. Fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Quecksilberchlorid, so wird letzteres beim Kochen zu Calomel reducirt, während die Lösung eine intensiv dunkelrothe Farbe annimmt.

Vor Kurzem hat Knorr<sup>1)</sup> eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäureesters dargestellt. Die zuerst von ihm erhaltene Verbindung, der Isocarbopyrotritisäureester, entsteht aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Austritt von einem Molekül Alkohol und besitzt ebenfalls stark reducirende Eigenschaften. Es ist anzunehmen, dass hier eine Analogie vorliegt, die in meinem Fall freilich nicht zu Pentamethylenderivaten führen kann, wie dies bei den Knorr'schen Verbindungen als möglich erscheint (a. a. O. S. 167).

Die Versuche zur Darstellung des Dioxalbernsteinsäureesters und die Untersuchung der bereits erhaltenen Körper beabsichtige ich fortzusetzen.

---

### 183. Clemens Winkler: Zur Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem ist durch Gerhard Krüss und F. W. Schmidt<sup>2)</sup> die Mittheilung erfolgt, dass im Kobalt und Nickel ein dritter elementarer Körper enthalten sei, dessen weiteres Studium sich die genannten Autoren vorbehalten haben. Dieser Vorbehalt lässt eine Meinungsäußerung über jene, erklärliches Aufsehen erregende Mittheilung nicht statthaft erscheinen, da diese letztere jedoch an eine von mir herührende Arbeit anknüpft, welche die Bestimmung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel zum Gegenstand hat und diese Arbeit in wenig vortheilhaftem Lichte erscheinen lässt, so kann ein rechtfertigendes Wort meinerseits unmöglich als Eingriff in fremdes Gebiet betrachtet werden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 158.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 11.