

ist, steht die Formel des Chlorhydrates im Widerspruch zu den von mir gewonnenen Resultaten. Das Bestreben des Chlorhydrates, ein Molekül Salzsäure zu verlieren, das ich aus den Analysen verschiedener nicht aus Salzsäure krystallisirter Fractionen erfahren habe, wodurch die Werthe für Kohlenstoff grösser, die für Chlor kleiner werden, ist jedenfalls der Grund zu den zufälliger Weise auf obige Formel stimmenden Analysenwerthen gewesen.

Leipzig, im Februar 1891.

Chemisches Laboratorium des physiologischen Institutes.

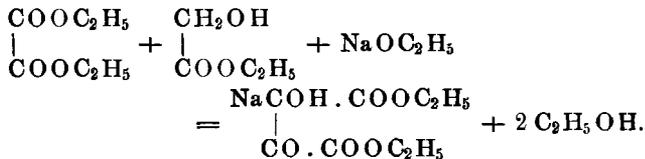
76. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einiger Zeit bemühte sich der Eine von uns, aus dem Monobromoxalessigester durch die Einwirkung von Alkali die noch unbekannte Oxyoxalessigsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, darzustellen¹⁾. In der That wurde eine Lösung erhalten, welche vorübergehend die erwartete Eigenschaft besass, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Die vor auszusehende Unbeständigkeit der gedachten Säure gegen Alkali machte es jedoch unmöglich, dieselbe zu isoliren.

Seitdem hat der Eine von uns versucht, den Ester dieser Säure auf einem anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch die Einwirkung von Glycolsäureester auf Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

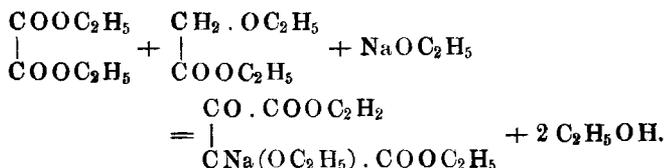


Man kann in der That auf diesem Wege einen öligen, allerdings nicht sehr beständigen Ester erhalten, dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid die bekannte Rothfärbung der β -Ketonsäureester zeigt. Die Natriumverbindung dieses Esters scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch, wie es scheint, erst nach mehrmonatlichem Stehen krystalli-

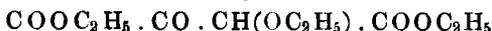
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2914.

nisch ab und sollen weitere Mittheilungen nach der Untersuchung desselben folgen.

Inzwischen haben wir die leichter auszuführende Vereinigung von Oxalester mit dem aus Chloressigester und Natriumäthylat darstellbaren Aethylglycolsäureester in Angriff genommen. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Aus 9 g Natrium wurde trockenes Natriumäthylat bereitet, mit Aether übergossen und durch etwa 70 g Oxalester (an Stelle der für 1 Molekül berechneten 57 g) unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf wurden 51 g (= 1 Mol.) Aethylglycolsäureester hinzugefügt und mehrere Tage stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise eine gelbe klare ätherische Lösung, aus welcher die Natriumverbindung auch nach sehr langem Stehen nicht auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit soviel Wasser geschüttelt, dass sich die wässerige von der ätherischen Schicht leicht trennen lässt. In letzterer befindet sich noch etwas überschüssiger Oxalester, während die wässerige Lösung beim Ansäuern den Aethoxyoxaleessigester



ausscheidet. Derselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Verdunsten der durch trockene Filter filtrirten ätherischen Lösung als ölige, fast farblose Flüssigkeit. Von dem rohen Ester wurden nach mehrmaligem Ausschütteln mit Aether etwa 50 g erhalten. Ein weiterer Theil der Reactionsproducte bleibt in der angesäuerten wässerigen Lösung zurück, aus welcher durch essigsäures Phenylhydrazin Hydrazone ausgefällt werden können.

Der Aethoxyoxaleessigester lässt sich durch Destillation im Vacuum reinigen. Er siedet bei einem Druck von 17 mm bei ungefähr 155—156° und stellt dann ein vollkommen farbloses, etwas dickliches Oel dar, das sich schwer in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löst. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung tiefviolett; mit essigsäurem Kupfer giebt sie nach einiger Zeit einen blaugrünen Niederschlag einer Kupferverbindung, die sich aber nicht umkrystallisiren lässt.

Die Analyse des Esters giebt folgende Resultate:

I. 0.1490 g gaben 0.2810 g Kohlensäure und 0.0967 g Wasser.

II. 0.1242 g gaben 0.2355 g Kohlensäure und 0.0825 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_{16}O_8$
C	51.4	51.7	51.7 pCt.
H	7.2	7.4	6.9 »

Wenn man den Aethoxyloxalessigester mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin vermischt, dann tritt unter starker Erwärmung und Wasseraustritt Condensation ein und nach kurzer Zeit erstarrt das Product zu einer festen Masse. Das entstehende Hydrazon scheint sich ähnlich zu verhalten, wie das Hydrazon des Oxalessigesters¹⁾.

Die Derivate des Esters sind nicht sehr krystallisationsfähig. Ueber dieselben, wie über die Spaltungen des Esters soll später Mittheilung gemacht werden.

Würzburg, 8. Februar 1891.

77. C. Scheibler: Berichtigung, die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen betreffend.

(Eingegangen am 7. Februar.)

Erst kürzlich bin ich darauf aufmerksam geworden, dass sich in eine meiner früheren Arbeiten ein Irrthum eingeschlichen hat, den ich hiermit beseitigen möchte.

In der Band 5, Seite 343 dieser Berichte veröffentlichten Abhandlung über die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen finden sich die Resultate meiner Versuche auf der beigegebenen Tafel III in ein Coordinatensystem eingetragen, wodurch 3 Curven für die Temperaturen $0^{\circ} + 14^{\circ}$ und $+ 40^{\circ}$ entstanden sind. Neben diesen Curven sind nun für die beiden letzteren Temperaturgrade zwei andere Curven in punktirten Linien beigegeben, welche zu den Curven der Versuchsergebnisse in keiner Beziehung stehen und deshalb hätten fortbleiben sollen. Durch welche bedauerliche Verwechslung sie dennoch eingetragen wurden, vermag ich heute selbst nicht anzugeben; ich vermute nur, dass der Umstand hierzu Veranlassung war, dass ein mir befreundeter Liqueurfabrikant, der von meinen Arbeiten wusste, mich um eine Tabelle gebeten hatte, aus welcher er zu ersehen vermöge, welche Zuckermengen im Maximum von einem Liter eines wasserhaltigen Alkohols gegebener Stärke aufgelöst werden können. Hierauf nun beziehen sich die punktirten Curven; sie bezeichnen die theoretischen Zuckermengen in Grammen, welche von je 100 ccm eines Alkohols von 0, 10, 20 bis 100 Volumprocenten vermöge der Gehalte an Wasser gelöst werden, nicht aber, — wie sich in meiner Abhandlung angegeben findet, — die Zuckermengen, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 319.