

kommt, auch sie spricht gegen die Annahme, dass die wässrige Lösung Kaliumsulfit (resp. Hydrosulfit) enthalte. (Uebrigens erklärt ja Hantzsch selbst, dass sein Salz als solches in alkalischer Lösung bestehe).

Mit der Formel  $\text{SO} < \begin{matrix} \text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{matrix}$  ist diese Erscheinung sehr wohl vereinbar, denn wenn die chloresilberlösende Eigenschaft der schwefligsauren Salze den  $(\text{SO}_3)$ -Ionen zukommt und wenn das orange Salz in  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3) + (\text{K})$  elektrolytisch dissociirt ist, so wird es auch kein complexes (lösliches) Silbersalz zu bilden vermögen; dass gerade die schweflige Säure mit Diazobenzol ein complexes Salz erzeugt, erscheint bei ihrer bekannten Neigung zur Bildung derartiger Salze nicht gerade merkwürdig.

Ich wiederhole noch einmal, was ich bereits am Schluss meiner letzten Kritik betonte: Die Möglichkeit der Stereoimerie der »benzoldiazosulfonsauren« Salze (und ebenso der Diazo- und Isodiazohydrate) ist unbestreitbar; ich halte diese Stereoimerie aber nicht gerade für wahrscheinlich und noch viel weniger für bewiesen.

Dass Stereoimerie bei Diazoverbindungen — gerade wie bei Oximen — überhaupt auftritt, ist durchaus nicht unwahrscheinlich. Nur glaube ich, dass die Stereoimeren ganz andere Beziehungen ihrer Eigenschaften aufweisen werden, als die von Hantzsch als räumlich isomere erklärten Diazosulfonate — und Hydrate.

Bei obigen Versuchen erfreute ich mich der vortrefflichen Mitwirkung der HHrn. Dr. Meinberg und Böcking.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

**535. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber die Aethylenester der Glycol- und Oxalsäure und die Anhydride  $\alpha$ -halogenisirter Fettsäuren.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 25. October.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> erschien eine Abhandlung von D. Vorländer: »Ueber Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole«, in welcher angegeben ist, dass es dem Verfasser nicht gelungen ist, die Aethylenester der Malonsäure und Oxalsäure, welche bis jetzt nicht bekannt sind, aus den Silbersalzen darzustellen. Gleichzeitig hält D. Vor-

Hantzsch'sche Salz mit Kalilauge und Chloresilber, so werden von letzterem sehr geringe, aber immerhin deutlich nachweisbare Mengen gelöst. Streng genommen ist das orange Salz, wenn es die von mir empfohlene Formel besitzt, nicht als »Sulfit« zu bezeichnen; es ist ein (complexes) »Diazobenzolsulfit«.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 280, 167.

länder es für wahrscheinlich, dass sich der Oxalsäureäthylenester aus dem Oxalylchlorid Fauconnier's<sup>1)</sup> werde gewinnen lassen. Da diesbezügliche, im hiesigen Laboratorium schon vor längerer Zeit angestellte Versuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, wir aber unterdessen den Oxalsäureäthylenester auf einem anderen Wege erhalten haben, sehen wir uns veranlasst, über diese und einige damit zusammenhängende Versuche schon jetzt zu berichten, obgleich die Arbeit noch nicht völlig abgeschlossen ist.

Am Schlusse der Mittheilungen über die Studien in der Piperazingruppe hat der Eine<sup>2)</sup> von uns die Absicht ausgesprochen, die in der genannten Gruppe studirten Reactionen auf die analog gebauten Sauerstoff-Kohlenstoffringe auszudehnen. In der Piperazingruppe war unter anderem folgende Reihe vervollständigt worden, mit welcher die beigeschriebenen sauerstoffhaltigen Ringe correspondiren:

|  |   |
|--|---|
| $X = C_6H_5$   |   |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > N \cdot X$ | $O < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > O$        |
| Diphenylpiperazin, Schmp. 163°.  | Diäthylenoxyd, Schmp. + 9°, Sdp. 102°.  |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > N \cdot X$       | $O < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CH_2 \end{matrix} > O$              |
| Diphenylmonoacipiperazin, Schmp. 148°.   | Glycolsäureäthylenester, Schmp. 31°, Sdp. 214° bei 750 mm, Sdp. 121° bei 25 mm. |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CO \end{matrix} > N \cdot X$         | $O < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CO - CO \end{matrix} > O$                |
| Diphenyl- $\alpha\beta$ -diacipiperazin, Schmp. 258°.                                    | Oxalsäureäthylenester, Schmp. 143°, Sdp. 197° bei 9 mm.                         |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > N \cdot X$     | $O < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > O$            |
| Diphenyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin, Schmp. 263°.                                   | Glycolid, Schmp. 87°, Sdp. 169° bei 12 mm.                                      |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > N \cdot X$     | $O < \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{matrix} > O$            |
| Diphenyl- $\alpha\delta$ -diacipiperazin, Schmp. 152°.                                   | Diglycolsäureanhydrid <sup>3)</sup> , Schmp. 97°, Sdp. 120° bei 12 mm.          |
| $X \cdot N < \begin{matrix} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{matrix} > N \cdot X$         | $O < \begin{matrix} CO \cdot CO \\ CO \cdot CO \end{matrix} > O$                |
| Diphenyltetrapiperazin, Schmp. oberhalb 300°.  | Oxalsäureanhydrid fehlt.  |

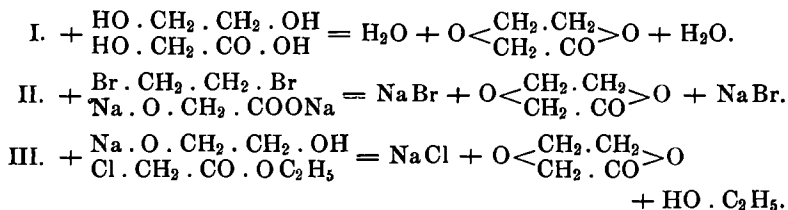
Die Darstellung der in obiger Tabelle neu aufgeführten Aethylenester der Glycolsäure und Oxalsäure soll im Folgenden kurz

<sup>1)</sup> Compt. rend. 114, 122.

<sup>2)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte 25, 2954.

<sup>3)</sup> R. Anschütz, Ann. d. Chem. 259, 187.

beschrieben werden. Zur Darstellung der ersteren Verbindung wurden die drei den folgenden Reactionen entsprechenden Wege eingeschlagen:



I. 52 g bei 100° entwässerter Glycolsäure wurden mit 64 g Glycol 2 Stunden lang erhitzt und dabei die Temperatur langsam auf 223° (Thermometer im Reaktionsgemisch) gesteigert. Dabei schwankte die Temperatur der Dämpfe zwischen 105 und 115°. Das Destillat, hauptsächlich aus Wasser bestehend, betrug 11.7 g, während für 2 Mol. Wasser 12.3 g sich berechnen. Bei der darauffolgenden Rectification des Rückstandes betrug der Verlust an Gasen 4.2 g, der nicht destillirbare Rückstand 24 g, während 73.8 g zwischen 190 bis 280° übergangen. Aus der folgenden Zusammenstellung geht hervor, dass sich die Reaction nicht im Sinne der Gleichung vollzogen hatte. Es destillirten bei 760 mm nach dreimaliger Rectification:

|                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| 1) 190—195° 7.0 g  | 8) 225—230° 1.5 g   |
| 2) 195—200° 11.5 » | 9) 230—235° 0.7 »   |
| 3) 200—205° 8.7 »  | 10) 235—240° 1.2 »  |
| 4) 205—210° 4.5 »  | 11) 240—250° 7.5 »  |
| 5) 210—215° 4.0 »  | 12) 250—260° 7.0 »  |
| 6) 215—220° 2.5 »  | 13) 260—270° 5.3 »  |
| 7) 220—225° 1.5 »  | 14) 270—280° 10.9 » |

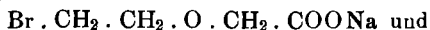
Von den fettgedruckten Fractionen wurden Analysen gemacht, welche Werthe ergaben, die den für die Formel des Aethylen-glycols berechneten sehr nahe kommen.

|  |                       |
|--|-----------------------|
| Analysen: Ber. für C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Aethylenglycol | C 38.71, H 9.70.      |
| C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Glycolid                          | » 41.16, » 3.46.      |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> Glycolsäureäthylenester           | » 47.06, » 5.89.      |
| 2) 195—200°  | Gef. » 37.64, » 9.74. |
| 5) 210—215°  | » » 37.84, » 9.29.    |
| 11) 240—250°   | » » 38.91, » 7.99.    |

Da sich mithin der Ringschluss auf diesem Wege nicht erreichen lassen, wurden zur Ausführung der in obiger Gleichung II veranschaulichten Reaction 23 g Natrium in 250 g abs. Alkohol gelöst, mit 38 g Glycolsäure versetzt, der Alkohol im Vacuum bei 150° abdestillirt und die hinterbliebene farblose Salzmasse in 300 g Toluol suspendirt und mit 94 g Aethylenbromid anderthalb Tage gekocht.

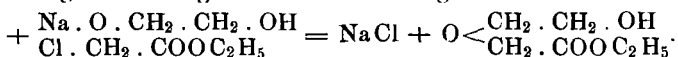
Das Gewicht der Salzmasse betrug 105 g (ber. 103 g). Beim Rectificiren des Filtrates unter Luftdruck ging alles bei 126° über.

Das Destillat enthält, wie die sorgfältige weitere Destillation ergab, nur Toluol neben etwas Alkohol und unzersetztem Aethylenbromid. Auch hier war mithin der Ringschluss nicht eingetreten. Das ausgeschiedene Salz, welches neben Bromnatrium vermuthlich die Verbindungen



enthält, wurde im Metallbad der Destillation im Vacuum unterworfen. Obgleich hierbei schliesslich die Temperatur auf  $400^{\circ}$  gesteigert wurde, konnte keine nennenswerthe Menge Destillat erhalten werden.

Nun wurde der in obiger Gleichung III versinnbildlichte Weg eingeschlagen, welcher nach manchen Schwierigkeiten zu dem gewünschten Körper führte. Der in der Gleichung III enthaltenen Umsetzung konnte folgender Process vorangehen:



Aus dem hier formulirten Ester konnte dann unter Abspaltung von Alkohol der Ring sich schliessen. Da es nun darauf ankam, zu erfahren, ob der Ringschluss sich von selbst vollziehen würde, oder ob durch Einwirkung von chemischen Agentien erst die Abspaltung von Alkohol sich erzwingen liesse, wurden folgende Versuche angestellt:

A. 23 g Natrium in 240 g abs. Alkohol gelöst, mit 62 g Aethylen-glycol versetzt und der Alkohol im Vacuum bei  $150^{\circ}$  oder im Wasserstoffstrom bis zu constantem Gewicht der Reactionsmasse verjagt<sup>1)</sup>. Das als farblose Krystallmasse hinterbliebene Mononatriumglycol wurde mit 122 g Chloressigester versetzt. Nach kurzer Zeit fand eine lebhaftere Reaction statt. Nach kurzem Erwärmen der Masse trat neutrale Reaction (Phenolphthaleïn) ein. Das Chlornatrium wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols an der Luft rectificirt. Bei einem Barometerstand von 755 mm destillirten (III. Destillation) zwischen:

|              |        |              |       |
|--------------|--------|--------------|-------|
| 1) 100—150°  | 13.0 g | 11) 215—220° | 1.3 g |
| 2) 150—160°  | 3.5 »  | 12) 220—225° | 3.5 » |
| 3) 160—170°  | 6.0 »  | 13) 225—230° | 1.3 » |
| 4) 170—180°  | 2.5 »  | 14) 230—235° | 1.5 » |
| 5) 180—190°  | 4.5 »  | 15) 235—240° | 1.5 » |
| 6) 190—195°  | 2.3 »  | 16) 240—250° | 1.2 » |
| 7) 195—200°  | 7.0 »  | 17) 250—260° | 1.8 » |
| 8) 200—205°  | 4.0 »  | 18) 260—270° | 1.3 » |
| 9) 205—210°  | 3.3 »  | 19) 270—280° | 1.5 » |
| 10) 210—215° | 4.0 »  |              |       |

<sup>1)</sup> vergl. Forcrand, Ann. chim. [6] 20, 446.

|   |                  |
|---|------------------|
| Analysen: Ber. für $C_2H_6O_2$ Aethylenglycol | C 38.71, H 9.70. |
| » » $C_4H_8O_3$ Glycolsäureäthylenester       | » 47.06, » 5.89. |
| Gef. Fraction 7                               | » 41.35, » 8.36. |
| » » 10  | » 43.45, » 7.52. |
| » » 12  | » 45.12, » 7.18. |
| » » 12  | » 45.48, » 7.24. |

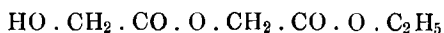
B. Die Reaction wurde wie zuvor zu Ende geführt, jedoch das Filtrat vom Chlornatrium nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Phosphorpentoxyd versetzt und der Destillation im Vacuum unterworfen. Die den hierbei beobachteten Siedepunkten  $155^{\circ}$  bei 58 mm und  $132^{\circ}$  bei 28 mm entsprechenden Fractionen wurden analysirt.

|   |
|---|
| Analyse: Gef. Procente: C 44.81, 45.03, H 6.64, 6.55 (Sdp. $155^{\circ}$ ). |
| » » » 44.64, 44.51, » 7.15, 7.14 ( » $132^{\circ}$ ).                       |

Diese Fractionen erstarrten in der Kälte theilweise, blieben aber lange Zeit in einer vasinartigen Consistenz. Beim Versuch, einen Theil unter erneutem Zusatz von Phosphorpentoxyd zu rectificiren, zeigte es sich, dass letzterer Körper wiederum einwirkte, dass aber niedriger siedende Producte von weitem Siedepunktsintervall sich gebildet hatten. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol gelang es, die vasinartige Masse in ein festes, mikrokrystallinisches Pulver zu verwandeln, welches bei  $64^{\circ}$  schmolz und vacuumtrocken folgende Analysenzahlen gab:

|  |
|--|
| Gef. Procente: C 44.78, 45.14, H 6.33, 6.24. |
|--|

Diese Werthe kommen am nächsten der Formel  $C_6H_{10}H_5$  (C 44.44, H 6.17). Ein Ester, der dieser Zusammensetzung entspricht, ist von Heintz<sup>1)</sup> als zwischen  $240$  und  $250^{\circ}$  siedendes Oel dargestellt worden und soll nach ihm der Constitution



entsprechen. Die wenigen Angaben, welche Heintz über diesen Körper macht, und die geringe Menge, in welcher wir die Substanz vom Schmp.  $64^{\circ}$  erhalten haben, gestatten uns nicht, Näheres über das Verhältniss der beiden Präparate anzugeben. Nach unseren Beobachtungen liegt ein Ester vor, der sich nicht scharf titriren lässt, indem beim Zusammenbringen mit Alkali und Phenolphthalein das letztere immer erst nach einiger Zeit entfärbt wird, was auf eine allmähliche Verseifung deutet. Die Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich, die Lösung röthet blaues Lakmuspapier nicht und treibt aus Sodalösung keine Kohlensäure aus. Beim Erwärmen aber löst sich alles auf, wobei die Lösung saure Eigenschaften annimmt. In Alkohol, Eisessig, Chloroform ist die Substanz löslich, in Benzol, Aceton, Aether und Ligroin schwer löslich. Aus gesättigter, heisser,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 147, 203.

alkoholischer Lösung scheidet sie sich in weissen Körnern aus. Die alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, zeigt keine sauren Eigenschaften.

Eine nach wiederholter Rectification im Vacuum zwischen 120 und 121° (b = 15 mm) übergegangene Fraction lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Gef. Procente: C 45.24, H 6.74.

Diese Fraction erstarrte in der Kälte zu langen, farblosen Prismen, die grösstentheils bei 18° sich wieder verflüssigten, während eine kleine Menge Krystalle bei dieser Temperatur ungeschmolzen blieb. Die abgessene ölige, farblose Masse zeigte keine wesentlich verschiedene Zusammensetzung.

Analyse: Gef. Procente: C 45.27, H 6.63.

Um die Beimengung zu entfernen, wurden neu dargestellte Mengen des Körpers einer sorgfältigen Fractionirung unterworfen und dabei auch die höher siedenden Antheile auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Analysen: Fraction 220—230° (b = 733 mm): C 45.31, H 7.02.

» 245—250° (b = 733 » » 45.18, » 7.11.

Aus dem bisher Mitgetheilten ging hervor, dass offenbar der gesuchte Körper — Glycolsäureäthylenester (ber. C 47.06, H 5.89) sich gebildet hatte, dass ihm aber zwei, eine niedriger und eine höher siedende, Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung beigemischt waren, die weder auf dem Wege der Destillation, noch durch Ausfrierenlassen entfernt werden konnten. Da ferner die Siedepunktverhältnisse und die Analysenzahlen darauf hindeuteten, dass Aethylenglycol die eine der Verunreinigungen, der bei 64° schmelzende, oben beschriebene Körper die andere sei, so empfahl es sich, die Hauptfraction (Siedepunkt 215—220° bei 773 mm) mittels Benzol zu reinigen. Das Oel löste sich grösstentheils in wasserfreiem Benzol, wobei eine geringe Menge einer farblosen dicken Masse sich ausschied, die sich allmählich zu Boden setzte. Die durch Filtriren geklärte Benzollösung wurde wiederum nach dem Abdestilliren des Benzols rectificirt und zeigte die Hauptmasse den Siedepunkt 212° bei 754 mm.

Analyse: Procente: C 46.09, 46.30, H 6.12, 6.10.

Die Analysenzahlen kamen mithin den für die Formel des Glycolsäureäthylenesters berechneten bedeutend näher, und damit war die Methode vorgezeichnet, durch welche es schliesslich gelingen musste, den gesuchten Körper rein zu gewinnen.

C. Die Umsetzung des nach Forcrand (s. o.) bereiteten Mononatriumglycols mit Chloressigester wurde in Benzolsuspension (100 g) durchgeführt. Bei der Verwendung von 23 g Natrium, 62 g Glycol, 122 g Chloressigester trat nach dreistündigem Kochen neutrale Re-

action ein. Ein Theil des Chloressigesters war nicht in Reaction getreten. Das Natriumalkoholat hatte also offenbar zum Theil verseifend gewirkt. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Oelmasse wurde bis 180° an der Luft destillirt (— 100°: 77 g; — 180°: 31 g). Der Rest (66 g) wurde ohne Anwendung von Phosphorpentoxyd direct im Vacuum rectificirt: b = 25 mm.

|          |        |          |       |
|----------|--------|----------|-------|
| 125—130° | 20.5 g | 135—140° | 2.0 g |
| 130—135° | 4.5 »  | 140—150° | 2.5 » |

Es hinterblieb viel Theer. Die ersten drei Fractionen wurden mit Benzol gemischt, wobei ca. 5 g eines in Wasser grösstentheils löslichen Oels sich abschieden. Die durch Filtriren geklärte Benzol-lösung wurde nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels an der Luft rectificirt und lieferte: b = 750 mm.

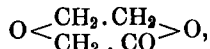
|             |       |             |       |
|-------------|-------|-------------|-------|
| 1) 200—205° | 0.5 g | 4) 215—220° | 3.5 g |
| 2) 205—210° | 1.5 » | 5) 220—225° | 1.5 » |
| 3) 210—215° | 6.8 » | 6) 225—230° | 4.5 » |

Die 3. Fraction erstarrte in der Kälte fast vollständig zu dünnen, bis 6 cm langen Nadeln. Dieselben wurden aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn (Sdp. 60°) in der Kälte umkrystallisirt und die so erhaltenen kleinen, schneeweissen Prismen auf der Thonplatte im Vacuumexsiccator getrocknet.

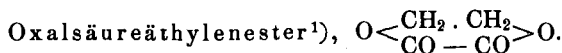
Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

|             |                 |   |             |
|-------------|-----------------|---|-------------|
| Procente: C | 47.06,          | H | 5.89.       |
| Gef. »      | » 46.73, 46.59, | » | 5.92, 5.97. |

Hier lag mithin der Glycolsäureäthylenester,



vor, welchem nach seinem niedrigen Siedepunkte 214° bei 750 mm die einfache Moleculargrösse zukommen dürfte. Der Körper schmilzt bei 31°, stellt durchsichtige, farblose Säulen dar, welche aus Benzol in feinen, ungewöhnlich langen und dünnen Nadeln sich ausscheiden. An der Luft scheint der Körper Wasser nur langsam aufzunehmen. In kaltem Wasser ist er löslich und ertheilt demselben schwach saure Reaction. Derselbe ist ferner leicht löslich in Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

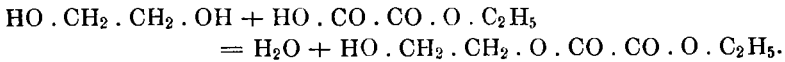


Ausser den von D. Vorländer in seiner Eingangs erwähnten Abhandlung citirten erfolglosen Versuchen von Karetnikow<sup>2)</sup>, aus Silberoxalat und Aethylenbromid den Oxalsäureäthylenester darzu-

1) Nach Versuchen des Hrn. stud. B. Wolkowitsch.

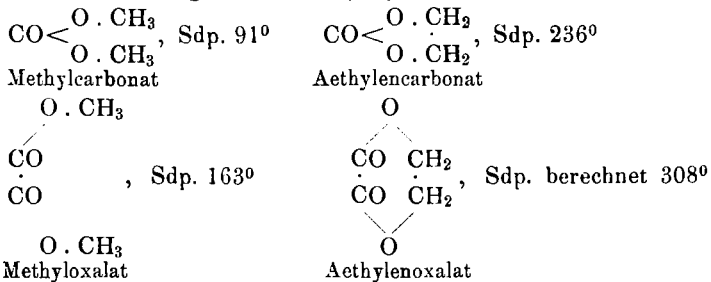
2) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 9, 117.

stellen, liegt in der Literatur noch eine Angabe von Wurtz<sup>1)</sup> vor, nach welcher durch Erhitzen von Aethylenbromid mit Silberoxalat auf 100 »eine in Wasser unlösliche, eigenthümlich süß schmeckende, bei hoher Temperatur aber anscheinend unter Zersetzung siedende Flüssigkeit« erhalten wird, die bei Behandlung mit Ammoniak sofort Oxamid ausscheidet und in welcher Wurtz das oxalsäure Glycol vermuthet. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Abspaltung von Kohlensäure aus dem Silberoxalat bei Anwesenheit von Aethylenbromid auch schon bei der Temperatur des siedenden Wassers eine beträchtliche ist, versuchten wir auf einem von stereochemischen Ueberlegungen abgeleiteten Weg den oft gesuchten Körper darzustellen. Das oben formulirte System stellt einen sechsgliedrigen Ring dar. Im Allgemeinen sind sowohl bei Ringschlüssen zwischen Kohlenstoffatomen unter sich, als zwischen solchen und Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen die Winkelverhältnisse am günstigsten bei der Zahl von fünf und sechs Gliedern. Wenn es daher gelang, eine entsprechende offene Kette darzustellen, so war zu erwarten, dass der Ringschluss leichter eintreten würde, als der Zerfall der Oxalsäure in Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd. Wir gingen daher darauf aus, die Oxalsäure bzw. ihren sauren Aethylester mit Aethylenglycol zu verestern:



Diese Verbindung stellt jedoch im Sinne der von dem Einen von uns vertretenen »dynamischen Hypothese« ein unbegünstigtes Gebilde dar. Hiervon kann man sich am Modell (Kekulé- v. Baeyer) überzeugen; es treten, falls man die Gruppen Rotationen um die Kohlenstoffvalenzen ausführen lässt, Collisionen zwischen der Hydroxyl- und der Aethylgruppe auf, welche nach gewissen Analogiefällen<sup>2)</sup> zur Abspaltung von Alkohol führen sollten.

Die für die Aufarbeitung der Reactionsmasse wichtige Frage, ob sich der Oxalsäureäthylenester würde destilliren lassen, und bei welcher Temperatur derselbe nach Analogieverhältnissen sieden würde, liess sich durch folgende Ueberlegung beantworten:



<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 55, 400. Vergl. Jahresberichte für 1859, 486.

<sup>2)</sup> vergl. Neugebauer, Ann. d. Chem. 227, 103.



Darnach war anzunehmen, dass der gesuchte Körper wenigstens im Vacuum noch destillirbar sein würde. In der That wurde auch dort der Siedepunkt um ca.  $110^{\circ}$  niedriger als der für Luftdruck berechnete gefunden, ein Verhältniss, welches auch bei vielen anderen Körpern beobachtet wird.

Der saure Oxalsäureäthylester, welcher zur weiteren Verarbeitung benutzt wurde, ging bei 7 mm Druck zwischen  $109$  und  $111^{\circ}$  über (Anschütz<sup>1)</sup>: Sdp.  $117^{\circ}$  bei 15 mm). 11.6 g dieses Esters wurden mit 6.2 g Aethylenglycol gemischt und aus dem Oelbade im Vacuum destillirt. Zuerst ging Wasser über, späterhin spaltete sich Alkohol ab. Als diese Abspaltung beendet war, wurde der Rückstand, welcher eine sehr schwer bewegliche gelbe Flüssigkeit darstellte, über der freien Flamme destillirt. Das Thermometer stieg rasch. Es wurden zwei Fractionen gesammelt: I.  $166$ — $168^{\circ}$  ( $b = 5$  mm); II.  $196$ — $198^{\circ}$  ( $b = 5$  mm). Die erste Fraction blieb ölig, die zweite erstarrte schon im Kühlrohr. Sie lieferte eine strahlig-krySTALLINISCHE, farblose Masse, die mit Alkohol und absolutem Aether gewaschen wurde, um beigemengte Oeltheilchen zu entfernen. Der Schmelzpunkt der Krystalle, die unter dem Mikroskop als weisse Körner erschienen, lag bei  $142$ — $143^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_4H_4O_4$ .

Procente: C 41.38, H 3.44.

Gef. » » 41.51, 41.17, » 3.80, 3.48.

Mol.-Gew.: Ber. für  $C_4H_4O_4$ .

M = 116.

Gef. (Siedemethode in Aceton) » = 127.

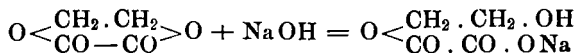
Der Aethylenoxalester (Aethylenoxalat) ist in kaltem Wasser, Sodalösung, in kaltem und heissem Benzol, Aether, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, heisser Sodalösung (Kohlensäureentwicklung), kaltem Eisessig und Aceton. Verdünnte Natronlösung spaltet ihn schon in der Kälte.

Die Ausbeute betrug 40 pCt. der theoretischen Menge. Diese kann aber noch gesteigert werden, indem die I. Fraction (Sdp.  $166$  bis  $168^{\circ}$ ) beim weiteren Rectificiren im Vacuum neben Vorlauf (etwa die Hälfte) noch ein Oel lieferte, dessen gegen  $200^{\circ}$  siedende Antheile erstarrten. Letztere erwiesen sich nach dem Verreiben mit Aether, Trocknen auf Thonplatten durch Aussehen und Schmelzpunkt ( $139^{\circ}$  bis  $142^{\circ}$ ) als identisch mit dem eben beschriebenen Aethylenoxalat.

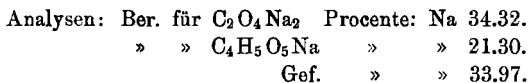
An der Luft lässt sich der Körper nicht unzersetzt destilliren. Es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd, das Thermometer steigt bis auf  $250^{\circ}$ , um bald wieder zu fallen, wobei der Rückstand verkohlt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2413.

Um zu erfahren, ob der Ester einer partiellen Verseifung zugänglich wäre:

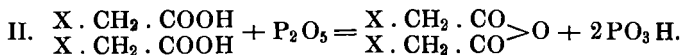
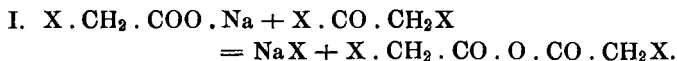


wurden 2.32 g mit einer Lösung von Natrium (0.46 g) in Alkohol (5 g) und 0.5 ccm Wasser versetzt. Beim Zusammengiessen trat eine lebhaft Reaction ein, aus der Flüssigkeit schied sich ein Natriumsalz aus, welches durch Aether vollständig gefällt wurde. Das mit viel Aether gewaschene Salz besass einen durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmten Natriumgehalt, welcher dem für Natriumoxalat berechneten sehr nahe kam:

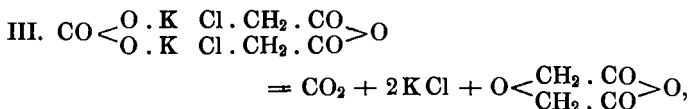


Die Spaltung war also eine durchgreifende gewesen, und wir mussten vorläufig darauf verzichten, die dem Ester entsprechende Säure zu isoliren.

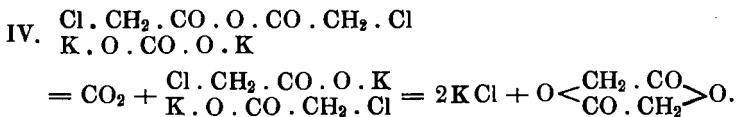
Wir theilen im Nachstehenden ferner einige Versuche mit, welche den Zweck hatten, nachzuweisen, ob bei der Ueberführung der  $\alpha$ -halogensubstituirten Fettsäuren in ihre bisher nicht bekannten Anhydride sich eine Anomalie in Bezug auf die  $\alpha$ -Bromisobuttersäure würde constatiren lassen. Dies ist nicht der Fall. Sowohl Chlor-essig- als  $\alpha$ -Brompropion-, butter- und isobuttersäureanhydrid können nach folgenden Gleichungen dargestellt werden:



Dem in der zweiten Gleichung aufgeführten Process ist der Vorschlag zu geben. Die Umsetzung der Anhydride mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entspricht nicht dem Schema:



sondern bei den Derivaten der Essig-, Propion- [und Buttersäure folgender Gleichung:



Das abweichende Verhalten des  $\alpha$ -Bromisobuttersäureanhydrids ist unten beschrieben.

Chloressigsäureanhydrid<sup>1)</sup>,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ .

40 g frische destillierte Chloressigsäure wurden mit etwas mehr Phosphorpentoxyd gemischt und die Masse im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 109—111° (b = 10 mm) über und erstarrte zu farblosen Prismen, die nach dem Trocknen auf Thonplatten im Vacuum analysenrein waren. Sie schmolzen glatt bei 46°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ .

Procente: Cl 41.59.

Gef. » » 40.98, 40.76.

Der Körper geht mit Wasser allmählich in die Säure über. Er ist in kaltem Aether und Chloroform leicht, in Benzol schwerer, in Ligroin sehr schwer löslich. Die letzteren beiden Solventien lösen dagegen leicht in der Hitze.

18 g dieses Anhydrids wurden mit 14.5 g Kaliumcarbonat gemischt, wobei unter Kohlensäureentwicklung eine heftige Reaction eintrat. Die Masse sinterte ohne zu schmelzen zu einem Kuchen zusammen. Da beim Versuch, das nach Gleichung III zu erwartende Diglycolsäureanhydrid im Vacuum abzudestilliren, dieser Körper nicht aufgefunden werden konnte, wurde die Masse zur Isolirung des nach Gleichung IV zu erwartenden Glycolids (bezw. Polyglycolids) mit Nitrobenzol ausgekocht.

Die aus der Nitrobenzollösung sich absetzenden Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzoësäureäthylester als das bekannte Polyglycolid, mit welchem sie auch durch Ueberführung in das früher von uns<sup>2)</sup> gewonnene Glycolsäure-*p*-toluid (Schmp. 143°) identificirt werden konnten.

$\alpha$ -Brompropionsäureanhydrid<sup>3)</sup>,

$\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}$ .

Die Destillation der  $\alpha$ -Brompropionsäure mit Phosphorpentoxyd ergab als Hauptmenge bei 5 mm Druck eine bei 120° constant übergehende farblose Flüssigkeit, welche sich nach der Analyse als das gesuchte Anhydrid erwies:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$ .

Procente: Br 55.55.

Gef. » » 55.04, 54.71.

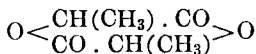
Aus der Umsetzung des Anhydrides mit Kaliumcarbonat resultirte als Hauptproduct eine bei 8 mm bei 142° siedende Fraction, die in der Kälte erstarrte und nach der Rectification an der Luft (Sdp. 255°)

<sup>1)</sup> Nach Versuchen des Hrn. K. Blacher.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 63.

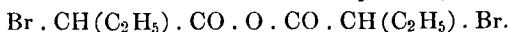
<sup>3)</sup> Nach Versuchen des Hrn. F. Krajewski.

und Umkrystallisiren aus heissem Aceton sich als das obiger Gleichung IV entsprechende Lactid



erwies. Schmp. 124—125°.

$\alpha$ -Brombuttersäureanhydrid<sup>1)</sup>,



Aus  $\alpha$ -brombuttersaurem Natrium (87 g) und  $\alpha$ -Brombutyrylbromid (106 g) bildete sich nach 6stündigem Kochen am Kühler und darauffolgender Destillation im Vacuum das Anhydrid neben beträchtlichen Mengen Vorlaufs.

|            |     |          |      |      |          |      |
|------------|-----|----------|------|------|----------|------|
| b = 62 mm: | I.  | —140°    | 29 g | III. | 150—160° | 22 g |
|            | II. | 140—150° | 52 » | IV.  | 160—190° | 31 » |

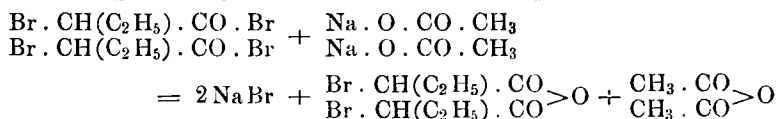
Nur die letzten Fractionen gaben bei der Analyse die erforderliche Brommenge.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$ .

Procente: Br 50.63.

Gef. » » II. 47.68, III. 49.57, III. 49.55, IV. 50.39.

Ein Versuch, das Anhydrid nach der Methode von H. Gal<sup>2)</sup> (Bromessigsäureanhydrid) gemäss der Gleichung



darzustellen, hat einen ungünstigen Verlauf genommen.

Dagegen konnte des gesuchte Anhydrid leicht rein gewonnen werden durch Destillation der Brombuttersäure (58 g) mit Phosphor-pentoxyd (25 g) im Vacuum.

b = 10 mm:

|    |          |       |     |          |       |       |            |      |
|----|----------|-------|-----|----------|-------|-------|------------|------|
| I. | 125—145° | 31 g; | II. | 148—152° | 16 g; | Summa | 47 g, ber. | 54 g |
|----|----------|-------|-----|----------|-------|-------|------------|------|

Die II. Fraction ergab folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$ .

Procente: C 30.38, H 3.80, Br 50.63.

Gef. » » 29.95, 30.15, » 3.98, 4.20, » 50.32.

Bei der Destillation mit Kaliumcarbonat (13 g) entstanden aus 58 g des Anhydrids im Vacuum 20 g Destillat, welches bei der Rectification in folgende Fractionen zerlegt wurde:

|           |     |          |     |      |          |     |
|-----------|-----|----------|-----|------|----------|-----|
| b = 8 mm: | I.  | —130°    | 5 g | III. | 140—150° | 6 g |
|           | II. | 130—140° | 6 » | IV.  | 150—210° | 2 » |

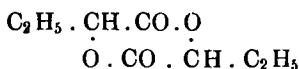
Eine hierbei getrennt zwischen 142—146° aufgefangene Fraction stellte ein sehr dickflüssiges Oel dar, welches von Wasser nicht gelöst wurde. Es konnte mithin kein Anhydrid vorliegen.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen des Hrn. D. Lew.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 71, 272.

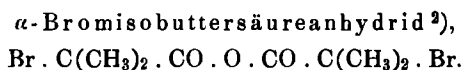
Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.81, H 6.98,  
 Gef. » » 55.01, 55.54, » 7.16, 7.12.

Bei der Rectification an der Luft wurden als Hauptmengen fast farblose Oele erhalten, deren Haupttheile zwischen 258 und 260° siedeten. Dieser Siedepunkt und der eigenthümlich honigsüße Geschmack sprechen dafür, dass der früher <sup>1)</sup> beschriebene innere Ester der  $\alpha$ -Oxynormalbuttersäure:



vorlag.



Dieser Körper kann nach drei Methoden erhalten werden: 1. aus Bromisobutyrylbromid und Natriumbromisobutyryl, 2. aus Bromisobutyrylbromid und Natriumacetat, 3. aus Bromisobuttersäure und Phosphorperoxyd. In allen Fällen wurde die Destillation im Vacuum vorgenommen. Am besten führt auch hier die 3. Methode zum Ziel.

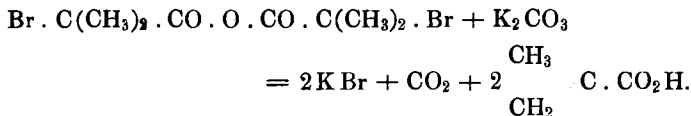
Das bei 35 mm zwischen 135 und 140° übergegangene, anfangs fast farblose Oel erstarrte in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche zwischen 63 und 65° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_3Br_2$ .

Procente: C 30.38, H 3.80, Br 50.63.  
 Methode I Gef. » » 29.82, » 3.95, » 50.39.  
 » III » » » 30.00, » 3.82, » 50.80.

Die in Blättchen krystallisirende Substanz ist in kaltem Benzol und Chloroform leicht löslich, in heissem Ligroin leicht löslich. Von Wasser wird sie allmählich zersetzt.

Bei der Umsetzung mit Kaliumcarbonat ging das Anhydrid in Methacrylsäure über, welche bei 6 mm zwischen 78—80° siedete, in der Kälte erstarrte und sich bald in die charakteristische un-schmelzbare, porzellanartige Modification verwandelte. Der Process war also analog dem früher <sup>3)</sup> geschilderten verlaufen:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 100.

<sup>2)</sup> Nach Versuchen des Hrn. M. Tolmatschew.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 279, 110.

Die oben beschriebenen Umsetzungen des Aethylenglycols haben wir ferner in analoger Weise beim Glycerin studiren lassen, worüber wir in einiger Zeit berichten werden.

Riga,  $\frac{11.}{23.}$  October 1894.

**536. A. Ladenburg: Ueber das Methylglyoxalidin oder Lysidin.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. October.)

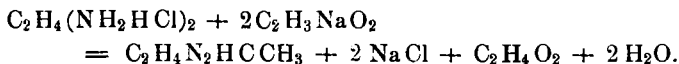
Im Jahre 1875 habe ich gezeigt, dass die Orthodiamine bei der Destillation mit Essigsäure und deren Homologen in Anhydrobasen oder wie man heute sagt in Amidine übergehen, während die Meta- und Paradiamine eine solche Umwandlung nicht zeigen, sodass ich diese Reaction zur Charakterisirung der Orthoverbindung benutzen konnte<sup>1)</sup>.

13 Jahre später, im Jahre 1888, ist es A. W. Hofmann gelungen, in analoger Weise Amidine von Diaminen der Fettreihe zu gewinnen. So konnte er z. B. das Diacetäthylendiamin, welches er aus Aethylendiamin und Essigsäureanhydrid erhalten hatte, durch trockne Destillation, oder Erhitzen im Salzsäurestrom in Aethenyläthylenamidin überführen<sup>2)</sup>.

Diese letztere Base hat für mich neuerdings ein grösseres Interesse gewonnen, nachdem ich ihre Eigenschaften genau kennen gelernt hatte, während sie von Hofmann nur flüchtig untersucht worden war.

Um sie in grösseren Mengen zu erhalten, bedurfte es zunächst einer besseren Darstellungsweise, da die von Hofmann benutzte sehr umständlich ist und zu unreinem Material führt, wie die Hofmannschen Angaben beweisen.

Zur Darstellung destillirt man vorsichtig Aethylendiaminchlorhydrat mit etwa zwei Molekülen essigsauerm Natron, wobei im Wesentlichen folgende Umsetzung eintritt:



Das Destillat, das neben der gesuchten Base, Essigsäure, Aceton und Aethylendiamin enthält, wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Thierkohle entfärbt. Dann wird zur Trockne gedampft

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 677.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2332.