

585. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Formylbernsteinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Anknüpfend an meine Synthesen von β -Aldehydsäureestern¹⁾ hat Hr. K. Hainlein vor einiger Zeit den Formylbernsteinsäureester dargestellt. Die Natriumverbindung desselben entsteht, wenn man ein Gemenge von Bernsteinsäureester und Ameisensäureester in den entsprechenden Mengenverhältnissen auf trockenes, in absolutem Aether suspendirtes Natriumäthylat einwirken lässt. Der Ester wird daraus durch Zersetzen mit Säuren gewonnen und ist am besten durch seine bei 134—136° schmelzende, aus Alkohol krystallisirende Kupferverbindung $(C_9H_{13}O_5)_2Cu$ charakterisirt.

Nach den Erfahrungen über die Condensation von Säureestern kann die Synthese nur in der Weise vor sich gehen, dass der Ameisensäureester in eine CH_2 -Gruppe des Bernsteinsäureesters eingreift²⁾, und der Formylbernsteinsäureester kann demnach nur eine der beiden folgenden tautomeren Formeln haben:



Die Arbeiten von Claisen³⁾ und v. Pechmann⁴⁾ über Formylketone und Formylester haben gezeigt, dass das Verhalten derartiger Körper in sehr vielen Fällen besser zur Oxymethylenformel (II) stimmt. Sonach würde der Formylbernsteinester die Formel II besitzen und als Oxymethylenbernsteinsäureester oder Oxyitaconsäureester zu bezeichnen sein⁵⁾. Wenn trotzdem der im Titel gewählte Name beibehalten wird, so geschieht dies deshalb, weil er den Vorzug hat, die trotz mancher Unterschiede doch bestehende Analogie mit den β -Ketonsäureestern erkennen zu lassen.

Eine weitere Wahl aber, als zwischen den beiden angeführten tautomeren Formeln, hat man nicht. Ich möchte dies schon vor dem Abschluss der Hainlein'schen Arbeit deshalb hervorheben,

¹⁾ Diese Berichte 20, 2930.

²⁾ An dem Beispiel Oxalester und Isobuttersäureester habe ich dargethan, dass die CH -Gruppe nicht mit Säureestern reagirt (Ann. d. Chem. 246, 339) und Claisen hat bei Ketonen analoge Erfahrungen gemacht (*diese Berichte* 22, 533). Diese Thatsache findet in der Claisen'schen Theorie der Acetessigesterbildung ihre Erklärung.

³⁾ Ann. d. Chem. 281, 306. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 1043.

⁵⁾ Vermuthlich werden beide Arten von Molekülen vorkommen, die sich nur wegen des leichten Uebergangs der einen in die andere Form nicht trennen lassen.

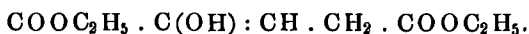
weil der Formylbernsteinsäureester in der chemischen Literatur bereits Erwähnung findet und zwar mit falscher Formel.

Vor einiger Zeit haben Anderlini und Bovisi¹⁾ eine Mittheilung über die Condensation von Ameisensäureester und Bernsteinsäureester erscheinen lassen, wonach sie genau in derselben Weise gearbeitet haben, wie ich es bei der Synthese von Aldehyd- und Ketonsäureestern des Oeftern beschrieben habe.

Infolge eines mir nicht erklärlichen Irrthums ertheilen sie aber, dem (auch von ihnen so benannten) Formylbernsteinsäureester die Formel:



oder die mit dieser tautomere:



Diese Formel ist unrichtig. Die Reaction müsste in ganz abnormer, jeder Analogie entbehrender Weise verlaufen, wenn ein solcher Ester entstehen sollte. Allein schon die Eisenchloridreaction und die Existenz einer Natriumverbindung, Thatsachen, welche Anderlini und Bovisi selbst beobachtet haben, und die oben erwähnte Kupferverbindung sprechen mit Beweiskraft gegen ihre Formel. In der Originalabhandlung in den Berichten der Lincei-Akademie, die ich erst vor Kurzem durchsehen konnte²⁾, wird überdies kein einziger Grund für die doch befremdende Annahme angeführt, sodass man wohl auch an einen Schreib- oder Druckfehler glauben könnte.

Ebenso unrichtig, wie die Formel ist der dieselbe wiedergebende Name »Succinyloameisensäureester« oder »Ketoglutarsäureester«, der sich zwar nicht bei Anderlini und Bovisi, wohl aber mit der falschen Formel in Referaten und Citaten über ihre Arbeit findet³⁾ und sich bereits in Lehrbüchern einzubürgern beginnt.

Was den wirklichen α -Ketoglutarsäureester anbelangt, so ist derselbe ebensowenig wie die Ketoglutarsäure bekannt. Dagegen scheint das Oxim des letzteren aus der Furazanpropionsäure bereits dargestellt zu sein⁴⁾. Ein Versuch, den ich gemeinschaftlich mit Hrn. M. Nassauer angestellt habe, die α -Ketoglutarsäure auf dem naheliegenden Wege der Ketonspaltung des Oxalbernsteinsäureesters zu erhalten, ist erfolglos geblieben. Diese sonst so allgemeine

1) Atti d. R. Acc. dei Lincei. Rendit. 1892, II. Sem. 253.

2) Die Mittheilung in der Gazzetta chimica konnte ich nicht erhalten.

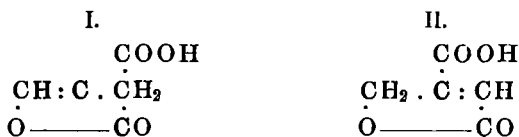
3) So werden insbesondere die Formeln in einer Arbeit R. von Rothenburg's, der Hydrazinhydrat auf den Ester hat einwirken lassen, einer entsprechenden Correctur bedürfen (*diese Berichte* 26, 2061). Dagegen hat Stobbe bereits einige Zweifel an der Richtigkeit der Anderlini-Bovisi'schen Formel geäußert. (Habilitationsschrift, Leipzig 1894, S. 14).

4) Wolff, Ann. d. Chem. 260, 112.

Reaction der β -Ketonsäureester versagt in diesem Falle merkwürdiger Weise vollständig.

Die nähere Beschreibung der Hainlein'schen Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben. Es sei nur noch erwähnt, dass der Formylbernsteinsäureester sich zu dem in reinem Zustande vordem noch nicht dargestellten Itamalsäureester (Sdp. 110° bei 15 mm) reduciren lässt und dass er durch Alkalien die Säurespaltung erleidet, indem er in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure zerfällt. Dieselben Producte entstehen auch in reichlicher Menge beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, doch bildet sich hierbei noch ein eigenthümlicher ölig Körper, der möglicher Weise einer der Ketonspaltung analogen Reaction seine Entstehung verdankt. Die Phenylhydrazinderivate sind ölig und konnten bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden.

In interessanten Beziehungen scheint der Formylbernsteinsäureester zur Akonsäure zu stehen. Dieser Säure ertheilen Fittig und Beer ¹⁾ (unter Vorbehalt wegen der Indifferenz der Säure gegen Brom) eine der beiden Formeln:



nachdem sie die ältere Annahme von Meilly ²⁾ für unwahrscheinlich erklärt haben. Ist Formel I richtig, so ist der Formylbernsteinsäureester der Aethylester, die Akonsäure das Lacton einer und derselben Säure, der Oxyitaconsäure oder Formylbernsteinsäure. Für diese Annahme lassen sich bereits jetzt entscheidende Gründe anführen. Meilly hat a. a. O. nachgewiesen, dass die Akonsäure durch kochendes Barytwasser in Ameisensäure und Bernsteinsäure zerlegt wird — dies ist doch offenbar die Säurespaltung der Formylbersteinsäure, und durch Formel I aufs Beste erklärt. Auch Kohlensäure spaltet die Akonsäure ab, was wieder unwillkürlich an die »Ketonspaltung«, wenn man hier so sagen darf, erinnert. Auch ist die Indifferenz gegen Brom nicht so befremdend, wenn man Formel I bevorzugt.

Ob es gelingen wird, Akonsäure in den Formylbernsteinsäureester überzuführen oder umgekehrt den Ester zu Akonsäure zu verseifen, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Die Versuche sind begonnen worden, indess tritt der vollständigen Veresterung der Akonsäure ihre Lactonnatur, der Verseifung des Formylbernsteinsäureesters seine

¹⁾ Ann. d. Chem. 216, 97. ²⁾ Ann. d. Chem. 171, 159.

grosse Neigung zur Säurespaltung hindernd in den Weg. Doch hat die Behandlung der Akonsäure mit alkoholischer Salzsäure bereits eine kleine Menge eines öligen Esters geliefert, der durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird.

586. Emil Fischer: Synthesen in der Zuckergruppe II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. November.)

Der Vortrag¹⁾, in welchem ich vor 4 Jahren meine Versuche über Zucker zusammengefasst habe, schloss mit dem Hinweis auf die nächsten Aufgaben der Forschung in diesem Gebiete. Als solche erschienen mir der Ausbau der Gruppe im Sinne der stereochemischen Theorie und die Synthese der complicirteren Kohlehydrate. Was die letztere betrifft, so sind die Resultate bis jetzt recht dürftig geblieben, denn sie beschränken sich auf die Entdeckung der Isomaltose²⁾ der Glucosidosäuren und der Alkoholglucoside³⁾.

Im Gegensatze dazu können die zur Lösung des ersten Problems unternommenen Studien im Wesentlichen als abgeschlossen bezeichnet werden. Durch dieselben ist die Zahl der Aldohexosen seitdem von 5 auf 11 gestiegen und in dem gleichen Verhältniss hat die Vermehrung der übrigen Zucker sowie der zugehörigen Säuren und Alkohole stattgefunden.

Da das jetzt vorliegende thatsächliche Material eine weitgehende Prüfung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gestattet und ihre Nützlichkeit für die Systematik scharf erkennen lässt, da ferner die neuen Erfahrungen für die Beleuchtung einiger physiologischen Vorgänge dienen können, so scheint es mir wieder an der Zeit, eine Zusammenstellung der Resultate zu geben, welche sich zwar in der Form von der ersten unterscheiden, aber denselben Zweck erfüllen soll. Mancher könnte geneigt sein, diese Mühe für überflüssig zu halten, da noch kürzlich das Lehrbuch von V. Meyer und J a c o b s o n eine solche Uebersicht in vortrefflicher Form und Vollständigkeit gebracht hat, da eine zweite, ebenfalls recht brauchbare Behandlung desselben Themas von Hrn. L. Simon im *Moniteur scientifique* erschienen und da endlich die theoretische Verwerthung der Resultate in verschiedene Lehrbücher der Stereochemie übergegangen ist. Wenn ich trotzdem glaube, mich auch an der compilatorischen Arbeit betheiligen zu sollen, so geschieht es in der

1) Diese Berichte 23, 2114.

2) *ibid.* 23, 3687.

3) *ibid.* 26, 2400 und 27, 2478.