

**163. Wilhelm Wislicenus und Walter Beckh:
Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Oxalessigester.**

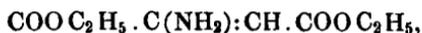
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Oxalessigester vereinigt sich mit Ammoniak zu einem Additionsproduct und verhält sich somit analog wie der Acetessigester¹⁾. Während aber die Ammoniakverbindung des letzteren schon bei niederer Temperatur Wasser abspaltet und in den Amidocrotonsäureester,



übergeht, tritt beim Oxalessigester die analoge Condensation zu einem Amidofumar- oder maleinsäureester,



nicht ein. Das Ammoniakadditionsproduct unterliegt dafür einer merkwürdigen Veränderung, bei der das Ammonsalz der von Claisen und Hori²⁾ entdeckten Aconitoxalestersäure entsteht. Die Neigung zur Bildung von Additionsproducten zeigt der Oxalessigester auch dem Phenylhydrazin³⁾ gegenüber, doch tritt hier ebenso wie beim Anilin⁴⁾ auch die Condensation leicht ein. Wie das Ammoniak verhalten sich Aethyl- und Diäthylamin, wie Phenylhydrazin scheint Benzylamin einzuwirken.

Der Ammoniak-Oxalessigester hat entschieden salzartige Eigenschaften, wie aus den Löslichkeitsverhältnissen, der Zersetzung durch Säuren und Alkalien und der Umsetzung mit Metallsalzen hervorgeht. Man kann aus diesem Verhalten keinen Schluss auf die Constitution der Verbindung ziehen, so nahe es auch liegen mag, den Ammoniak-Oxalessigester als die der Natriumverbindung analoge Ammoniumverbindung anzusprechen. Die zweite Möglichkeit, nach der die Verbindung eine aldehydammoniakähnliche Constitution mit der Gruppe $:\text{C} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ besitzt, lässt sich nicht ohne weiteres ausschliessen, wenn man berücksichtigt, dass selbst der oben erwähnte Amidocrotonsäureester (»Paramidoacetessigester«), der doch sicher keine Ammoniumverbindung ist, von wässrigen Säuren und Alkalien leicht zersetzt wird und sich mit Kupfersulfat zu Kupferacetessigester umsetzt. Wir hoffen aus der Untersuchung der Einwirkung von Trimethyl- oder

¹⁾ Wie Collie im Laboratorium von J. Wislicenus fand. Ann. d. Chem. 226, 247.

²⁾ Diese Berichte 24, 120.

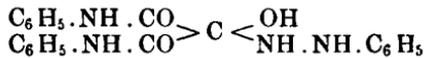
³⁾ W. Wislicenus und M. Scheidt, diese Berichte 24, 3006.

⁴⁾ W. Wislicenus und K. Spiro, diese Berichte 22, 3348.

⁵⁾ Duisberg, Ann. d. Chem. 213, 170; Collie, a. a. O.

Triäthylamin auf Oxalessigester Anhaltspunkte zur Beurtheilung dieser Frage zu gewinnen.

Auch für das citirte salzartige Additionsproduct von Phenylhydrazin und Oxalessigester ist ein sicherer Schluss auf die Constitution einstweilen nicht möglich. Die Unsicherheit wird in diesem Falle deutlich illustriert durch die gerade entgegengesetzten Ansichten, die verschiedene Forscher über die Constitution dieser Verbindung geäußert haben. Während v. Rothenburg¹⁾ ohne Bedenken die Aldehydammoniak-Formel annimmt und zu weiteren Schlussfolgerungen benutzt, erklärt Nef²⁾ diese »Hydrazonhydratformel« wiederholt für unmöglich, weil die von ihm dargestellten Additionsproducte von Phenylhydrazin zu Mesoxalanilid und ähnlichen Verbindungen:



»ganz andere Eigenschaften« besäßen. Der Unterschied besteht darin, dass die Nef'schen Substanzen durch Natronlauge nicht verändert werden, während das Oxalessigesterproduct durch Natronlauge zerlegt wird. Anschütz und Pauly³⁾, die ein Additionsproduct von Phenylhydrazin und Dioxalbernsteinester erhalten haben, befürworten dagegen die Aldehydammoniakformel.

Ammoniak-Oxalessigester.

Der Ammoniak-Oxalessigester bildet sich immer, wenn Ammoniak und Oxalessigester in der Kälte zusammentreffen. Gewöhnlich wurden die berechneten Mengen in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Kühlung zusammengegeben, wobei sich das Product als weisses krystallinisches Pulver ausscheidet. Da es sich bald verändert, kann es nicht lange aufbewahrt werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_5$.

Procente: C 46.83, H 7.32, N 6.83.

Gef. » » 47.10, » 7.52, » 7.07.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern Oxalessigester aus, entwickelt mit Natronlauge Ammoniak und giebt mit Kupfersulfatlösung einen Niederschlag von Kupferoxalessigester. Beim Schmelzen (der Schmp. liegt bei 83°), sowie beim Kochen der wässrigen oder ätherischen Lösung verliert die Verbindung einen Theil des Ammoniaks. Sie ist überhaupt ziemlich unbeständig und wird beim Stehen nach einiger Zeit oft klebrig und verwandelt sich nach längerem Stehen manchmal ganz in einen steifen Syrup, der später dann wieder krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 786; Journ. f. prakt. Chem. 51, 70.

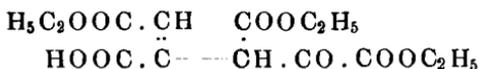
²⁾ Ann. d. Chem. 270, 333; 280, 294.

³⁾ Diese Berichte 28, 67.

Bei allen diesen Veränderungen entsteht ein Ammonsalz, das bei 129° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{14}H_{21}NO_9$ besitzt. Der merkwürdige Vorgang wird demnach durch die folgende Gleichung wiedergegeben:



Es hat sich herausgestellt, dass die Verbindung $C_{12}H_{21}NO_9$ das Ammonsalz des Triäthylesters der Aconitoxalsäure $C_{14}H_{18}O_9$ ist, welchen Claisen und Hori¹⁾ bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Oxalessigester erhalten haben, und welchem sie die folgende Constitutionsformel geben:



Der Vorgang ist in beiden Fällen offenbar der gleiche: Verseifung der einen Carbäthoxygruppe des Oxalessigesters unter gleichzeitiger Condensation mit einem zweiten Molekül Oxalessigester, welches in unserem Falle erst das mit ihm verbundene Ammoniak abgibt. Diese auffallende und complicirte Reaction des Ammoniakoxalessigesters tritt an die Stelle der erwarteten Condensation zu Amidomaleïn- oder Fumarsäureester. Das

Ammonsalz der Aconitoxalestersäure

wird am leichtesten erhalten, wenn man den Ammoniakoxalessigester mit etwa der doppelten Menge Alkohol erwärmt. Er geht dann unter Ammoniakentwicklung in Lösung und nach mehrtägigem Stehen, besonders auf Zusatz von Aether, krystallisirt das neue Ammonsalz in kleinen, zu Krystallwarzen gruppirten Nadelchen aus. Die Ausbeute ist gut, jedoch nicht völlig quantitativ.

Dieselbe Verbindung erhält man in etwas geringerer Menge, wenn man Oxalessigester direct mit alkoholischem Ammoniak erwärmt oder in die heisse alkoholische Lösung von Oxalessigester Ammoniakgas einleitet.

Das Ammonsalz schmilzt, wie erwähnt, bei 129°, ist löslich in Wasser und in Alkohol, und zeigt eine starke rothe Eisenchloridreaction.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{21}O_9N$.

Procente: C 48.41, H 6.05, N 1.04.

Gef. » » 48.38, 48.23, » 6.09, 6.12, » 4.40.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung schied sich die von Claisen und Hori beschriebene

Aconitoxalestersäure

als ein in Wasser wenig löslicher Syrup ab, der eine starke Eisenchloridreaction zeigt. Die Säure scheint im Vacuum zum grössten

¹⁾ Diese Berichte 24, 120.

Theil unzersetzt zu destilliren. Kohlenoxyd wurde sehr wenig abgespalten und das unter einem Drucke von 30 mm bei 210° übergehende Destillat zeigte Eigenschaften und Zusammensetzung der Aconitoxal-estersäure.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}O_9$.

Procente: C 50.91, H 5.45.

Gef. » » 50.54, » 5.72.

Auch die nach Claisen und Hori mittels Kaliumacetat hergestellte Säure giebt ein bei demselben Siedepunkt übergehendes Destillat.

Das Ammonsalz wurde ferner durch Umsetzung mit Baryumchlorid in das

Baryumsalz, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$,

übergeführt, dessen Eigenschaften völlig mit den Angaben von Claisen und Hori (a. a. O. S. 125) übereinstimmen¹⁾.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$.

Procente: H_2O 4.33.

Gef. » » 4.59.

Ber. für $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba$.

Procente: Ba 17.23.

Gef. » » 16.99.

Das Salz schmilzt bei 213—215° unter Zersetzung.

Das Calciumsalz, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ca + 2H_2O$, erhält man in analoger Weise in Form sehr kleiner Krystallnadelchen, die in Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind. Bei 105° verliert es zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ca$.

Procente: C 48.14, H 4.87, Ca 5.73.

Gef. » » 47.90, » 4.84, » 5.48.

Es scheint, als ob auch bei der Einwirkung von 1 Mol. alkoholischem Natriumäthylat auf 2 Mol. Oxalessigester Aconitoxal-estersäure gebildet würde, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

¹⁾ Die nach Claisen und Hori sehr subtile Umwandlung in Aconit- säure ist nicht durchgeführt worden, da zu dem Versuch wohl eine grössere Menge Substanz nothwendig gewesen wäre.