

sein, dass die Verbindungen nicht absolut rein sind, sondern ein Gemenge von Verbindungen darstellen, die theilweise dem Camphentypus, theilweise dem Camphertypus angehören. Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, ölige Gemische, deren Schmelzpunkte sichtlich sehr nahe zusammenfallen, zu trennen und die einzelnen Bestandtheile rein darzustellen, und namentlich durch ihre krystallographische Untersuchungen sie als besondere chemische Individuen zu kennzeichnen. Die grosse Schwierigkeit der Forschung auf dem Gebiete der Terpenchemie wegen der eminent leichten Umlagerung bedingt nur ein langsames Fortschreiten in der Erkenntniss der Constitution der einzelnen Moleküle, zwingt aber andererseits dazu, die thatsächlichen Resultate bald zur allgemeinen Kenntniss zu bringen, damit die anderen Forscher bei der Bearbeitung der gleichen Aufgabe die gewonnenen Resultate mit in Betracht ziehen können.

Greifswald, im November 1900.

#### 568. M. Conrad: Ueber Oxaldialkylacetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der forstl. Hochschule Aschaffenburg].

(Eingegangen am 26. November).

In den früheren Abhandlungen über  $\delta$ -Dimethylävalinsäure<sup>1)</sup>,  $\gamma$ -Acetyldimethylacetessigester<sup>2)</sup> und Cyandimethylacetessigester<sup>3)</sup> handelte es sich darum, ein Wasserstoffatom der Acetylgruppe des Acetessigesters durch verschiedene organische Reste zu ersetzen und dadurch zu Körpern zu gelangen, die hisher garnicht oder nur schwierig zugänglich waren. Die hierbei erzielten Erfolge veranlassten mich, in der bezeichneten Richtung noch weiter vorzugehen und das von W. Wislicenus<sup>4)</sup> für die Synthese von Oxalessigsäure usw. angegebene Verfahren auch beim Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester anzuwenden.

Oxaldimethylacetessigester,



Zur Darstellung dieses Esters wird in eine ätherische Lösung äquimolekularer Mengen von Methyloxalat (59 g) und Dimethylacetessigester (72 g) entsprechend der Gleichung



=  $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOCH}_3 + \text{HO}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}$   
allmählich die berechnete Quantität Natrium (11.5 g) in Drahtform eingetragen. Die durch gelindes Erwärmen im Wasserbade einge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 864.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1339.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 137.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 246, 306; 285, 1.

leitete Reaction verläuft ziemlich rasch und ist nach etwa zwei Stunden ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Rührt man alsdann die gelbgefärbte Masse in eine wässrige Lösung von Kupferacetat (60 g) ein, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers der erwartete Ester in Form seiner Kupferverbindung in nahezu theoretischer Menge (120 g) ab. Um den Ester möglichst rein zu erhalten, wird das Kupfersalz abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, dann in Aether suspendirt und so lange mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis das Ganze sich in zwei klare Schichten theilt. Die ätherische Schicht wird mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich das Lösungsmittel verdunstet.

Der so gewonnene Oxaldimethylacetessigester stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, besitzt eine deutlich saure Reaction und mischt sich leicht mit Aether, Alkohol, Benzol u. s. w. Sein spec. Gewicht wurde zu 1.193 bei 17° (bezogen auf Wasser von 15°) gefunden. Er siedet unter theilweiser Zersetzung, d. h. unter Abspaltung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 270—278°. Eisenchlorid erzeugt mit der alkoholischen Lösung ähnlich wie beim Acetessigester eine intensiv kirschrothe Färbung.

0.1228 g Sbst. (nicht destillirt): 0.2348 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1295 g Sbst. (destillirt): 0.2491 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.15, H 6.13.  
Gef. » 52.16, 52.47, » 6.26, 6.21.

Calcium-Oxaldimethylacetessigester. Schüttelt man den Oxaldimethylacetessigester mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und versetzt hernach das Gemisch mit Chlorcalciumlösung, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der von Aether leicht aufgenommen wird und beim Verdunsten des Lösungsmittels als firnissartige Substanz zurückbleibt, die bei 115° etwas erweicht und bei 125° vollständig flüssig wird.

0.2668 g Sbst.: 0.4706 g CO<sub>2</sub>, 0.1286 g H<sub>2</sub>O, 0.0314 g CaO. — 0.3409 g Sbst.: 0.0402 g CaO.

Ca(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 48.16, H 5.26, Ca 8.03.  
Gef. » 48.10, » 5.39, » 8.40, 8.42.

Kobalt-Oxaldimethylacetessigester fällt als röthlichgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus, wenn der Oxaldimethylacetessigester mit einer wässrigen Lösung eines Gemisches von Kobaltsulfat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die Metallverbindung löst sich leicht in Aether, Essigester, Benzol, Chloroform und Alkohol, sie löst sich ferner in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in gut ausgebildeten, orange gelben Prismen, die zwischen 98—100° schmelzen.

0.2597 g Sbst.: 0.1201 g H<sub>2</sub>O, 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0396 g CoO. — 0.2344 g Sbst.: 0.1063 g H<sub>2</sub>O, 0.3923 g CO<sub>2</sub>, 0.0360 g CoO.

Co(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 46.42, H 5.03, Co 11.41.  
Gef. » 45.53, 45.65, » 5.12, 5.07, » 12.00, 12.07.

Schüttelt man eine methylalkoholische Lösung von Oxaläthylacetessigester mit einer wässrigen Nickelacetatlösung, so scheidet sich nach etwa 12 Stunden ein grüner, aus feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der sich in Essigester, Benzol und heissem, wässrigem Holzgeist löst. Aus der Essigesterlösung kann die so gewonnene Nickelverbindung durch Petroläther gefällt werden. In ähnlicher Weise erhält man aus Kupferacetat und Oxaldimethylacetessigester die Kupferverbindung. Diese ist in Wasser und Petroläther kaum, in siedendem Benzol, Essigester und Holzgeist dagegen leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in grossen, glänzenden, saftgrünen Prismen oder feinen Nadelchen aus. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen zwischen 111—114°. Werden diese aber nochmals in Essigester gelöst und daraus mit Petroläther gefällt, so steigt der Schmelzpunkt auf 128—130°.

0.2022 g Sbst.: 0.0943 g H<sub>2</sub>O, 0.3374 g CO<sub>2</sub>, 0.0294 g CuO. — 0.2278 g Sbst. 0.1035 H<sub>2</sub>O, 0.3815 CO<sub>2</sub>. — 0.2703 g Sbst.: 0.0395 g CuO.

Cu(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 46.01, H 5.02, Cu 12.16.  
Gef. » 45.51, 45.68, » 5.18, 5.09, » 11.62, 11.67.

Bemerkenswerth ist, dass die Kupferverbindung des Oxaldimethylacetessigesters im Gegensatz zu jener des Acetessigesters auch durch Schütteln des Esters mit Kupfersulfat entsteht und dass sie beim Kochen der wässrig-alkoholischen Lösung sich ohne Abscheidung von Kupferoxyd unverändert erhält.

#### Ammoniak-Oxaldimethylacetessigester.

Oxaldimethylacetessigester vereinigt sich, ebenso wie Oxalacetessigester<sup>1)</sup>, mit Ammoniak zu einem Additionsproduct, das man entweder als Ammoniumsalz oder als einen aldehydammoniakartigen Körper auffassen kann. Leitet man in die ätherische Lösung des Esters trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich ein weisser, aus feinen Nadelchen bestehender Körper aus, der bei 110° schmilzt.

0.1250 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O. — 0.2814 g Sbst.: 14.2 ccm N (8°, 746 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 48.55, H 6.93, N 5.68.  
Gef. » 48.49, » 7.06, » 6.02.

Der Ammoniakoxaldimethylacetessigester ist leicht löslich in Wasser. Die neutral reagierende, wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat die vorher beschriebene Kupferverbindung des Oxaldimethylacetessigesters;

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 295, 341.

beim Ansäuern scheidet sich der Oxaldimethylacetessigester aus. Die trockne Substanz ist leicht veränderlich; schon nach wenigen Tagen wird sie klebrig und verwandelt sich schliesslich in einen zähen Syrup.

#### Aniloxaldimethylacetessigester.

Im Gegensatz zum Ammoniak steht das Verhalten des Anilins zum Oxaldimethylacetessigester. Das Gemisch dieser beiden Körper bildet nämlich kein Additionsproduct, sondern es erstarrt nach einigen Stunden unter Wasseraustritt zu einer steinharten Masse. Diese löst sich leicht in siedendem Methylalkohol und krystallisirt daraus in grossen, gut ausgebildeten, schwefelgelben Prismen, die bei 81° schmelzen.

0.1073 g Sbst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.2623 g Sbst.: 10.6 ccm N (14°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 62.92, H 6.28, N 4.60.  
Gef. » 62.74, 62.57, » 6.60, 6.24, » 4.79.

Die Verbindung ist löslich in siedendem Benzol, Chloroform, Petroläther und Aether. Sie bleibt beim Erhitzen auf 210—220° unverändert. Eine Synthese, wie sie von Conrad und Limpach<sup>1)</sup> beim Phenylamidocrotonester durchgeführt wurde, gelingt hier nicht. Welche der beiden Formeln:

1. CH<sub>3</sub> OOC . C(NH C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) : CH . CO . C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . COOCH<sub>3</sub>
2. CH<sub>3</sub> OOC . CO . CH : C(NH . C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>) . C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . COOCH<sub>3</sub>,

dem Aniloxallessigester zukommt, bleibt vorerst noch unentschieden. Mit Rücksicht darauf, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf  $\gamma$ -Acetyldimethylacetessigester Trimethyl- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -Ketodihydropyridin entsteht<sup>2)</sup>, dürfte der Formel I der Vorzug zu geben sein.

#### Oximverbindung des Oxaldimethylacetessigesters.

Bringt man zu 5 g Oxaldimethylacetessigester eine wässrige Lösung von 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und setzt dann soviel Methylalkohol zu, bis der Ester gelöst ist, so reagirt die Flüssigkeit schon nach wenigen Minuten stark auf Congo. Wird dann nach Verlauf eines Tages mit Soda neutralisirt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weisser nadelförmig krystallisirter Körper aus, der durch Absaugen, Lösen in Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden kann.

0.1274 g Sbst.: 0.0735 g H<sub>2</sub>O, 0.2287 g CO<sub>2</sub>. — 0.2155 g Sbst.: 11.1 ccm N (15.5°, 746 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 48.95, H 6.17, N 5.73.  
Gef. » 48.97, » 6.46, » 5.98.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 944.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1342.

Trotz des angewandten starken Ueberschusses von Hydroxylamin liegt demnach nur ein Monoxim vor. Dasselbe schmilzt bei 91°; es ist löslich in heissem Wasser, in Aether, Essigester und Alkohol.

#### Verseifung des Oxaldimethylacetessigesters.

Der Oxaldimethylacetessigester löst sich leicht in Natronlauge; ebenso löst er sich beim Schütteln mit Sodalösung unter Entwicklung von Kohlensäure. In beiden Fällen bildet sich jedenfalls zunächst die Natriumverbindung des Esters. Um eine Verseifung jedoch ohne Abspaltung von Kohlensäure oder Oxalsäure herbeizuführen, wurde auf folgende Weise verfahren. In eine Lösung von 5 g Natronhydrat in 12 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol wurden unter starker Abkühlung 10 g Oxaldimethylacetessigester langsam eingetropfelt. Nach drei Tagen schied sich aus der stets kalt gehaltenen Mischung das Natriumsalz der Oxaldimethylacetessigsäure ab. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol-Aether gewaschen und dann unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether nochmals ausgeschüttelt. Der durch Verdunstung des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Rückstand wurde durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt und nach längerem Stehen im Vacuum-exsiccator analysirt.

0.1922 g Subst.: 0.0553 g H<sub>2</sub>O, 0.3342 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.53, H 4.95.

Gef. » 47.42, » 4.96.

Die Oxaldimethylacetessigsäure bildet farblose Krystalle, die glatt bei 180° schmelzen, wobei zugleich Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. Die wässrige Lösung der Säure entwickelt schon beim Erwärmen auf 70—80° deutlich Kohlensäure. Die hierbei resultirende Isobutyrylbrenztraubensäure ist in Wasser und Aether leicht löslich. Sie ist von syrupartiger Beschaffenheit und wurde nicht eingehender untersucht.

#### Monobromoxaldimethylacetessigester.

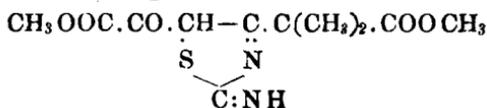
Der mit Tetrachlorkohlenstoff vermischte Oxaldimethylacetessigester nimmt die zur Bildung eines Monobromsubstitutionsproductes erforderliche Quantität Brom unter Bromwasserstoffentwicklung auf. Zum Schluss unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Der durch Waschen mit Wasser und durch Verdunstung des Lösungsmittels gereinigte Ester stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, dessen Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Schüttelt man denselben mit einer wässrigen Kupferacetatlösung, so fällt er in Form seiner Kupferverbindung aus. Diese ist in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in grünen, warzenförmig gruppirten Nadeln.

Da sie beim Erhitzen sich leicht zersetzt, so besitzt sie keinen charakteristischen Schmelzpunkt.

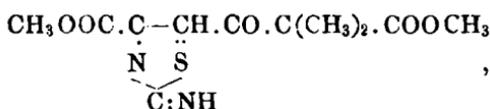
0.1504 g Sbst.: 0.0168 g CuO.

$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_6)_2$ . Ber. Cu 9.33. Gef. Cu 8.92.

Mit Thioharnstoff liefert der Monobromoxaldimethylacetessigester eine Thiazylverbindung, der eine der beiden Formeln,



oder



zuerkannt werden dürfte.

Eine wässrig-methylalkoholische Lösung von Thioharnstoff wurde mit der äquimolekularen Menge gebromten Esters am Rückflusskühler etwa 1 Stunde erhitzt, darauf der Methylalkohol verdunstet und die stark sauer reagierende Flüssigkeit mit Soda neutralisirt. Der hierdurch erzeugte Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die so gewonnene Thiazylverbindung bildet weisse nadelförmige Krystalle, die glatt bei  $138^\circ$  schmelzen.

0.3342 g Sbst.: 0.2692 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2116 g Sbst.: 17.5 ccm N ( $9^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ . Ber. S 11.10, N 9.81.

Gef. » 11.06, » 9.87.

#### Einwirkung von Kaliumacetat auf Bromoxaldimethylacetessigester.

Erhitzt man Bromoxaldimethylacetessigester etwa 10 Stunden mit der entsprechenden Menge einer methylalkoholischen Kaliumacetatlösung am Rückflusskühler, filtrirt hernach vom entstandenen Bromkalium ab und verdunstet den Methylalkohol, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Oel ab. Ein Theil desselben siedet zwischen  $160 - 175^\circ$  und erstarrt alsbald krystallinisch. Die Krystalle schmelzen glatt bei  $56^\circ$  und erwiesen sich hierdurch und ebenso durch die Analyse als Methyloxalat.

0.1194 g Sbst.: 0.1773 g  $\text{CO}_2$ , 0.0549 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 40.66, H 5.12.

Gef. » 40.50, » 5.15.

Ein anderer Theil geht hauptsächlich zwischen  $239 - 245^\circ$  über und wurde als das Acetat des Oxydimethylacetessigesters<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 857.

