

Zeitschrift für analytische Chemie, in der man in solchen Fällen die ältere Literatur nachschlägt, über meine damalige Arbeit in einer Weise referirt hat, dass der Leser nur über das ganz Nebensächliche (die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser) etwas, und zwar nur Unbrauchbares, erfährt.

Nach der von mir angegebenen Methode wird die Oxydation der Ameisensäure und deren Salze mit Permanganat in kochender, durch Alkalilauge schwach alkalisch gemachter Lösung ausgeführt; darauf wird zur Zersetzung des überschüssigen Permanganats ein Ueberschuss von Oxalsäure und genügend verdünnte Schwefelsäure zugegeben und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitrirt. Das Wesentliche ist hier die Reihenfolge Oxalsäure-Schwefelsäure, da bei der Reihenfolge Schwefelsäure-Oxalsäure die Resultate zu hoch ausfallen und zwar um so höher, je höher die Temperatur der Oxydationsflüssigkeit ist. Nur wenn man die Oxydationsflüssigkeit hat erkalten lassen, kann die Reihenfolge auch umgekehrt: Schwefelsäure-Oxalsäure sein; erst dann darf erwärmt werden. Es findet dieses seine Erklärung in der von mir nachgewiesenen Thatsache, dass aus erwärmter alkalischer Permanganatlösung auf Zusatz von Schwefelsäure Sauerstoff entweicht. Die Zugabe der Oxalsäure vor der Zugabe der Schwefelsäure verhindert diese Sauerstoffentwicklung.

Mannheim, Juli 1906.

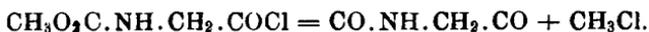
429. Hermann Leuchs:

Ueber die Zersetzung des Malonesterchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Juli 1906.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich mitgeteilt, dass aus dem Carbäthoxylglycylchlorid oder in glatterer Weise aus der entsprechenden Methylverbindung beim Erhitzen unter Abspaltung von Chloralkyl das intramolekulare Anhydrid der Glycincarbonsäure entsteht.



O

In der Erwartung, eine analoge Reaction eintreten zu sehen, habe ich das Malonesterchlorid einer ähnlichen Behandlung unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 857 [1906].

Bei einstündigem Erhitzen des Malonsäureäthylesterchlorids auf 125—130° ging in der That eine Veränderung des Chlorids vor sich. Es nahm eine grüngelbe Fluoreszenzfarbe an, und gleichzeitig fand Entwicklung von Chlorwasserstoff statt, während Chloräthyl offenbar nicht auftrat. Beim Fortschreiten der Reaction erfolgte die Abscheidung einer bräunlich gefärbten, körnigen Substanz. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse wurde wie folgt ausgeführt.

Ohne Filtriren des Niederschlages wurde trockner Aether zugefügt und dadurch eine weitere Menge der braunen Substanz ausgefällt. Nach dem Abfiltriren wurde die grüngelb fluorescirende Lösung, die noch das meiste Säurechlorid als solches enthielt, im Exsiccator concentrirt. Dabei schied sich als feines Pulver ein citronengelber Körper aus, dessen Menge nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether etwa 4 pCt. des angewandten Chlorids betrug.

Die Substanz wurde für die Analyse einige Male aus heissem Benzol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₈. Ber. C 52.70, H 4.05.
Gef. » 52.50, » 4.03.

Der Körper schmolz bei 175—177° (178—180° corr.) zum rothen Oel, nachdem er schon einige Grade vorher sich gefärbt hatte und gesintert war. Er ist nicht löslich in Petroläther, sehr schwer in Aether und Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, Essigester und Eisessig, leicht in Aceton und Chloroform mit grüngelber Fluoreszenzfarbe, ebenso in Ammoniak und Alkalien. Er krystallisirt aus Methylalkohol in Form mikroskopisch kleiner Prismen, die zu Bündeln zusammengelagert sind.

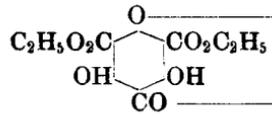
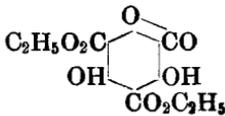
Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktsniedrigung wurden folgende Zahlen erhalten:

0.114 g Sbst. in 17.8 g Benzol (0.64 pCt. Gehalt) gaben eine Depression von 0.112°.

C₁₃H₁₂O₈. Mol. Gew. Ber. 296. Gef. 280.

Nach den Ergebnissen der Analyse und der Ermittlung des Molekulargewichtes ist der Verlauf der Reaction so anzunehmen, dass aus 3 Molekülen Malonesterchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zuerst Phloroglucintricarbonsäureester entstanden ist und dann überschüssiges Säurechlorid Alkohol herausgenommen hat, indem es selbst in Malonester überging. Dieser ist in der That in der ätherischen Mutterlauge nachzuweisen.

Der Körper könnte demnach eine der beiden Formeln haben:



Das oben erwähnte, in Aether unlösliche Product (Menge 10 pCt.) bildete nach dem Auswaschen mit Benzol ein dunkelrothes Pulver, das sich nur in Alkalien leicht löste, in anderen Solventien sehr schwer bis unlöslich war, und ohne zu schmelzen bei hoher Temperatur verkohlte.

Die Analysenwerthe (C 50.00, H 2.3) liessen keinen Schluss auf die Einheitlichkeit oder das Vorliegen einer bestimmten Verbindung zu.

Aus dem Malonmethylesterchlorid entstand in der gleichen Weise die entsprechende Methylverbindung, die bei 181—182° (corr. 184—185°) schmilzt, aus Methylalkohol in halbkugelförmigen Krystallaggregaten sich abscheidet und im übrigen sich genau so verhält, wie die Aethylverbindung.

Für die Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.0937 g Sbst.: 0.1695 g CO₂, 0.0292 g H₂O.

C₁₁ H₈ O₈. Ber. C 49.26, H 2.99.

Gef. » 49.30, » 3.46.

O. Bally¹⁾ hat bei der Condensation des Malonesters zu Phloroglucintricarbonester durch Natrium ein Nebenproduct isolirt, das die gleiche procentische Zusammensetzung hat, wie die von mir dargestellte Aethylverbindung. Er nimmt dafür gleichfalls die Formel eines Esteranhydrids an, allerdings die einer polymolekularen Form, auf Grund der äusserst geringen Löslichkeit der Substanz in allen Solventien — eine Eigenschaft, durch die sie sich ebenso wie durch den Schmelzpunkt (168—170°) von dem oben beschriebenen Esteranhydrid wesentlich unterscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1767 [1888].