

essig. Wie bei *m*- und *p*-Nitrotriphenylmethan erzeugt alkoholisches Kali in einer kalten alkoholischen Lösung keine Färbung ¹⁾).

Die Reduktion mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure lieferte das schon von Baeyer, Villiger und Bassett jun. ²⁾ auf anderem Wege erhaltene Amidotriphenylmethan.

719. Wilhelm Traube: Über die Reduktion des Oxalesters.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam erhielt Löwig ³⁾ den Desoxalester, $C_{11}H_{18}O_3$, welcher als ein Carboxäthyl-derivat des Traubensäureesters, als Carboxäthyl-traubensäure-triäthylester ⁴⁾, $C_2H(OH)_2(COOC_2H_5)_3$ anzusehen ist.

Debus ⁵⁾ zeigte dann später, daß Traubensäure auch selbst gebildet wird beim Behandeln des durch Alkohol verdünnten Oxalesters mit Natriumamalgam.

Das Hauptprodukt der Reduktion des Oxalesters war nach den Untersuchungen von Debus und den gleichzeitigen Arbeiten von Eghis ⁶⁾ die Glykolsäure.

Ich habe die Einwirkung des Natriumamalgams auf alkoholische Lösungen des Oxalesters neuerdings untersucht, habe jedoch die Verarbeitung des Reaktionsproduktes in anderer Weise vorgenommen wie die genannten Chemiker und bin dabei zu Resultaten gelangt, die von den früher erhaltenen nicht unerheblich abweichen.

Dreiprozentiges Natriumamalgam zerfließt sehr rasch beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung des Oxalesters, ohne daß eine Gasentwicklung sich bemerkbar macht. Die Reaktion ist so heftig, daß der Alkohol bald ins Sieden gerät, wenn man das Eintragen des Amalgams einigermaßen rasch und, ohne die Flüssigkeit zu kühlen, vornimmt.

Es resultiert, nachdem auf ein Molekulargewicht Oxalester etwa zwei Atomgewichte Natrium in Form eines 3-prozentigen Amalgams verbraucht sind, eine braungelbe Flüssigkeit, aus welcher keinerlei

¹⁾ Vergl. das Verhalten von 9-Phenyl-2-nitrofluoren, Kliegl, diese Berichte **38**, 287, 294 [1905].

²⁾ Diese Berichte **37**, 3199 [1904].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **83**, 129 u. **84**, 1 [1861].

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 146 [1879].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **166**, 109 [1872]. ⁶⁾ Diese Berichte **4**, 580 [1871].

Natriumverbindungen sich ausgeschieden haben. Die Reduktionsprodukte des Oxalesters sind in der alkoholischen Lösung hiernach als Ester vorhanden, vielleicht teilweise in der Form von Natriumverbindungen derselben.

Um eine Verseifung dieser neugebildeten Ester zu verhindern, behandelte man das Reaktionsprodukt nicht, wie es bei den Versuchen von Debus und Eghis der Fall war, mit Wasser, sondern es wurde das Natrium aus der alkoholischen Lösung sogleich mit einer passenden Säure, z. B. alkoholischer Salzsäure, ausgefällt und so eine von Natriumverbindungen freie Lösung erhalten, die durch fraktionierte Destillation in ihre Bestandteile zerlegt werden konnte.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols und der überschüssigen Salzsäure erhält man auf diese Weise nach einem geringen Vorlauf eine zwischen 170° und 220° destillierende Hauptfraktion, die neben etwas unverändertem Oxalester aus dem auf verschiedenen anderen Wegen bereits dargestellten Diäthylglyoxylsäureester $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und dem von Anschütz¹⁾ beschriebenen Oxomalonester, $\text{CO}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ besteht. Die letzteren beiden Ester, deren Siedepunkte nicht sehr auseinander liegen, können nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren leicht voneinander und von dem Oxalester getrennt werden.

Die Fraktionierung des nach dem Abdestillieren der genannten drei Ester verbleibenden Rückstandes wird unter vermindertem Luftdruck vorgenommen, wobei eine zwischen 160° und 200° unter einem Druck von etwa 20 mm übergehende dicke, beim längeren Stehen teilweise erstarrende Flüssigkeit gewonnen wird. Die Krystalle sind Desoxalester, die Flüssigkeit der Hauptsache nach Traubensäureester.

Im Fraktionierkolben verbleibt schließlich ein nicht unbeträchtlicher kohligter Rückstand, entstanden vielleicht durch Zersetzung noch vorhandener kohlenstoffreicherer Säureester.

Der oben erwähnte Vorlauf besteht aus geringen Mengen des gleich noch zu erwähnenden Alkoholates des Glyoxylsäureesters und wahrscheinlich Glykolsäureester. Von einer Reindarstellung des letzteren wurde abgesehen, da das Auftreten von Glykolsäure bei der Reduktion des Oxalesters bereits von Debus und Eghis, wie oben erwähnt, nachgewiesen worden ist.

Zudem ist die Menge des Glykolsäureesters bei Einhaltung der hier angegebenen Versuchsbedingungen nur eine geringe.

¹⁾ Diese Berichte, **25**, 3614 [1892].

Mit dem Alkohol resp. der alkoholischen Salzsäure verflüchtigt sich ferner stets eine Verbindung, die Kohlensäureester zu sein scheint; denn vermischt man den Alkohol mit Barytwasser und dampft diese Lösung bei Luftabschluß ein, so scheiden sich beträchtliche Mengen Baryumcarbonat aus¹⁾.

Von den oben angeführten Reduktionsprodukten des Oxalesters nämlich Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxomalonsäure bzw. Mesoxalsäure, Desoxalsäure und Traubensäure ist die Glyoxylsäure das Hauptprodukt.

Sie entsteht bei dem Reduktionsprozeß primär nicht in der oben erwähnten Form des Diäthylglyoxylsäureäthylesters, sondern in einer einfacheren Form, nämlich als Alkoholat des Glyoxylsäureesters von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} > \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Unter dem Einflusse der freien alkoholischen Salzsäure, wie sie im obigen Versuche vorhanden ist, verbindet sich indessen dieses Alkoholat mit einem Molekül Alkohol zu dem Acetal, eben dem Diäthylglyoxylsäureäthylester.

Will man den Glyoxylsäureester in Gestalt des Alkoholates fassen, so muß man entweder einen Überschuß von alkoholischer Salzsäure bei der Ausfällung des Natriums vermeiden, oder die Ausfällung des Natriums aus der alkoholischen Lösung mit einer organischen Säure, z. B. Oxalsäure, vornehmen, die keine Acetalbildung bewirkt, auch wenn sie im Überschuß vorhanden ist.

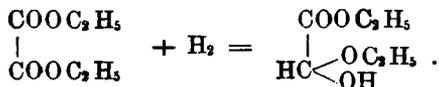
Das bisher noch unbekannte Alkoholat des Glyoxylsäureesters siedet erheblich niedriger als das Acetal, nämlich schon bei 136—138° und kann deshalb direkt frei von Oxalester und Oxomalonester beim Verarbeiten der Reduktionsprodukte des Oxalesters gewonnen werden. Aus 100 g Oxalester erhält man 20—25 g des Alkoholates. In Wirklichkeit entsteht es jedenfalls noch in erheblich größerer Menge; es verflüchtigt sich indessen stets ein gewisser Teil desselben mit den vorher übergelassenen beträchtlichen Alkoholmengen. Auf die vorhergehende Bildung des Glyoxylsäureesters ist ferner die Entstehung des

¹⁾ Eine Trennung der verhältnismäßig geringen Mengen des Äthylcarbonats von den großen Alkoholmengen gelang nicht, indem beim Destillieren von Anbeginn an beide Substanzen sich gleichzeitig verflüchtigten. Daß Kohlensäureester bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester entsteht, ist schon von Steyerer und Seng (Monatshfte f. Chemie 17, 617) beobachtet worden. Als ein Reduktionsprodukt des Oxalesters kann er natürlich nicht gelten.

Nach Geuther (Ztschr. f. Chemie [2] 7, 441) bildet sich Kohlensäureester aus Oxalester schon unter der Einwirkung des Natriumäthylates.

Traubensäureesters bei der Reduktion des Oxalesters zurückzuführen, indem, wie bekannt, Traubensäure aus Glyoxylsäure durch Reduktion entstehen kann.

Auch bei der Bildung des Desoxalsäureesters ist, wie weiterhin gezeigt werden wird, der Glyoxylsäureester beteiligt. Der letztere bzw. sein Alkoholat ist also jedenfalls das zunächst aus dem Oxalester bei der Reduktion entstehende Produkt, und man kann die erste Phase der Reduktion des Äthyloxalats durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Es ist indessen auch nicht ausgeschlossen, daß zunächst Glyoxylsäureester selbst entsteht, der sich sekundär mit Alkohol zu dem Alkoholat vereinigt.

Das Glyoxylsäureester-alkoholat ist eine ziemlich dicke, beim Erhitzen äußerst stechend, dem Formaldehyd ähnlich riechende Flüssigkeit, die die Reaktionen eines Aldehyds zeigt. Durch Behandeln mit Phosphorpentoxyd kann es leicht in den bisher noch nicht beschriebenen Glyoxylsäureäthylester selbst, $\text{H.CO.COO.C}_2\text{H}_5$, übergeführt werden.

Die hier angegebene Methode ist zur Gewinnung auch größerer Mengen von Glyoxylsäureverbindungen, zunächst des Esters und seines Alkoholates, sowie weiter auch der Salze der Glyoxylsäure sehr geeignet¹⁾.

Mit Malonester vereinigt sich der Glyoxylsäureester bzw. sein Alkoholat unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids unter Wasser- bzw. Wasser- und Alkoholaustritt zu dem aus Malonester und Di-

¹⁾ Als Reduktionsprodukt der freien Oxalsäure ist die Glyoxylsäure bereits von Church aufgefunden worden (Journ. Chem. Soc. [2] 1, 301). Wie die HHrn. Simon und Chavanne mitteilen (Compt. rend. 143, 51 u. 904), ist es ihnen in neuester Zeit gelungen, den Glyoxylsäureester durch elektrolytische Reduktion des Oxalesters in wäßriger Lösung zu erhalten. Eine Beschreibung der diesbezüglichen Methode findet sich indessen in keiner der Publikationen der HHrn. Simon und Chavanne. Ebenso wenig findet sich in den genannten Arbeiten irgend welche Charakterisierung des Esters durch Siedepunkt usw. Beschrieben wird lediglich die Einwirkung von Ammoniak und Aminen, Hydrazinen, insbesondere Phenylhydrazin auf wäßrige Lösungen des Esters, welche letztere zu dem bekannten Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters führt. Es dürfte wahrscheinlich Schwierigkeiten bieten, den Glyoxylsäureester aus der verdünnten wäßrigen Lösung, in der er bei der elektrolytischen Reduktion entsteht, zu isolieren.

chloressigester schon von Perkin und Bishop dargestellten Äthylentricarbonsäureester¹⁾, der, wie ich fand, beim Verseifen mit Salzsäure einerseits Fumarsäure, andererseits Äpfelsäure liefert.

Behandelt man den eben erwähnten Äthylentricarbonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Malonester, so erhält man einen ebenfalls von Perkin und Bishop bereits dargestellten Pentacarbonsäureester, der, wie diese beiden Chemiker zeigten, beim Verseifen mit Salzsäure in Tricarballoylsäure übergeht.

Auf eine bemerkenswerte, bisher noch nicht beschriebene Eigenschaft der Glyoxylsäure, die ich zunächst an dem Glyoxylsäureesteralkoholat, dann aber auch an den Salzen beobachtete, sei hier noch kurz hingewiesen. Wird der Ester nämlich mit überschüssigem Baryt in wäßriger Lösung gekocht, so entweichen reichliche Mengen freien Wasserstoffs. Aus drei Molekulargewichten des Esters entwickelt sich annähernd 1 Atomgewicht Wasserstoff.

Das Vorkommen von Glyoxylsäure sowie eines Malonsäurederivates, nämlich der Oxomalonsäure resp. Mesoxalsäure unter den Reduktionsprodukten der Oxalsäure scheint vom pflanzenphysiologischen Standpunkt ein gewisses Interesse zu besitzen.

Von einigen Chemikern, wie Brunner²⁾, sowie später von Königs³⁾, ist die Ansicht vertreten worden, daß die in den unreifen Früchten und den Blättern vieler Pflanzen sich findende Glyoxylsäure ein wichtiges Zwischenprodukt des Assimilationsprozesses ist und insbesondere eine wichtige Rolle spielt bei der Bildung weiterer Pflanzensäuren. Nach dieser Ansicht wird das durch Reduktion der Kohlensäure im pflanzlichen Organismus entstehende Kohlenoxyd zunächst in Ameisensäure und Oxalsäure verwandelt, welche beiden Säuren gleichfalls als Bestandteile zahlreicher Pflanzen aufgefunden worden sind. Durch Reduktion der Oxalsäure soll sich dann Glyoxylsäure bilden, die durch weitere Reduktion einerseits in Gykolsäure, andererseits in Traubensäure und weiterhin Bernsteinsäure übergehen kann. Andere Pflanzensäuren können, wie dies besonders von Königs ausgeführt wurde, aus Glyoxylsäure dadurch entstehen, daß sie mit der ebenfalls in den Pflanzen vorkommenden Malonsäure sich kombiniert. Auf eine solche Reaktion ließe sich die Bildung der Fumarsäure, Äpfelsäure und Tricarballoylsäure in den Pflanzen zurückführen.

Diese von Brunner und von Königs ausgesprochenen Ansichten erhalten jetzt eine neue chemische Grundlage, nachdem die Entstehung

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1891, 41.

²⁾ Diese Berichte 19, 595 [1886]; 3, 974 [1870]; 9, 984 [1876]; 12, 541 [1879].

³⁾ Diese Berichte 25, 800 [1892].

reichlicher Mengen Glyoxylsäure bei der Reduktion der Oxalsäure festgestellt ist, und ich außerdem die Entstehung auch eines Malonsäurederivates, nämlich der Mesoxalsäure, aus Oxalsäure durch Reduktion beobachtet habe.

Denn die Mesoxalsäure kann in Malonsäure umgewandelt werden¹⁾, und durch Kombination von Malonsäure und Glyoxylsäure entstehen in der Tat, wie ich festgestellt habe, Fumarsäure, Äpfelsäure und Tricarballoylsäure.

Von den Pflanzensäuren ist also jedenfalls ein sehr erheblicher Teil, nämlich Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Tricarballoylsäure, in einfache genetische Beziehungen zur Oxalsäure und damit Kohlendäure gebracht. Und es erscheint sehr wohl möglich zu sein, daß, entsprechend den Hypothesen von Königs und Brunner, diese Säuren sich in den Pflanzen in ganz ähnlicher Weise durch einen Reduktionsprozeß von der Oxalsäure aus aufbauen, indem die Glyoxylsäure, die sich selbst nur in einem gewissen Entwicklungsstadium der Pflanzen findet, ein Zwischenprodukt dieses Prozesses darstellt.

Um noch andere Pflanzensäuren anzuführen, so ist zwar die Darstellung der Citronensäure und Aconitsäure aus der ihnen chemisch nahestehenden und ihrerseits, wie oben gezeigt, aus Oxalsäure darstellbaren Tricarballoylsäure noch nicht realisiert worden; dieselbe dürfte aber nicht unmöglich sein. Ich habe nach dieser Richtung bereits Versuche unternommen. Der, wie erwähnt, durch Anlagerung von Malonester an den Äthylentricarbonester entstehende, dem Tricarballoylsäureester sehr nahe verwandte Pentacarbonester, dem die Konstitution $\text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$ zukommt, läßt sich, wie festgestellt wurde, bromieren, indem ein Bromatom in das Molekül des Esters tritt. Vielleicht läßt sich nun aus diesem bromierten Säureester Bromwasserstoff abspalten und so ein

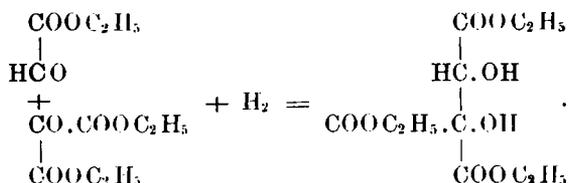
¹⁾ Die Überführung der Mesoxalsäure in Malonsäure, die wohl auch direkt durch ein geeignetes Reduktionsmittel in ähnlicher Weise bewirkt werden könnte, wie die Reduktion der Weinsäure und Äpfelsäure zu Bernsteinsäure, habe ich in folgender Weise realisiert. Wie ich fand, entsteht aus Oxomalonester bzw. Mesoxalester und freiem Hydroxylamin sehr leicht der Isonitroso-malonsäureester, und dieser gibt beim Kochen mit Harnstoff in alkoholischer, mit Natriumäthylat versetzter Lösung Violursäure. Die Umwandlung dieser letzteren in Bibrombarbitursäure und deren Überführung in Barbitursäure ist schon von Baeyer beschrieben worden. Barbitursäure spaltet ihrerseits leicht Malonsäure ab.

ungesättigter Pentacarbonsäureester gewinnen, der beim Verseifen in Kohlensäure, Alkohol und Aconitsäure zerfallen müßte.

Was die Entstehung des Desoxalesters aus Oxalester durch Reduktion anbetrifft, so sind dafür verschiedene Erklärungen gegeben worden¹⁾.

Nachdem die Bildung von Glyoxylsäure- und Mesoxalsäureester bei der Reduktion des Oxalesters beobachtet worden war, lag es nahe, die Entstehung des Desoxalesters auf eine gemeinsame Reduktion dieser beiden Ester zurückzuführen.

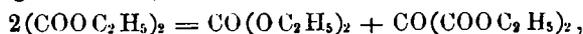
Wie aus Glyoxylsäure allein bei der Reduktion unter Zusammen-treten zweier Moleküle die Traubensäure sich bildet, so konnte durch Verknüpfung je eines Moleküls Glyoxylsäure- und Oxomalonsäure-ester beim Reduktionsprozeß Desoxalester sich bilden, entsprechend der Gleichung:



Ein daraufhin angestellter Versuch zeigte in der Tat, daß beim Behandeln einer Benzollösung von Glyoxyl- und Oxomalonsäureester mit Natriumamalgam der Desoxalester in erheblicher Menge entsteht, so daß hierdurch also dessen Bildung bei der Reduktion des Oxalesters ihre Aufklärung gefunden haben dürfte.

Wie die Entstehung der Mesoxalsäure bei der Reduktion der Oxalsäure zu erklären ist, bzw. welches Produkt beim Übergange der Oxalsäure in Mesoxalsäure neben dieser letzteren entsteht, habe ich noch nicht feststellen können.

Die nicht fern liegende Annahme, daß vielleicht der Oxalester lediglich durch Einwirkung des Natriumäthylats außerhalb des eigentlichen Reduktionsprozesses in Oxomalonester und Kohlensäure-ester übergeführt wird,

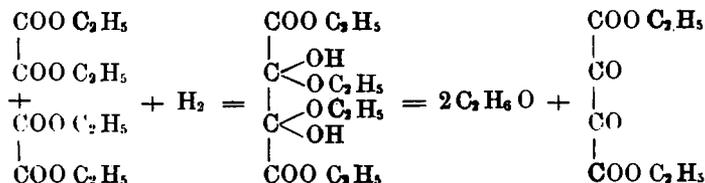


hat sich durch den Versuch als richtig nicht erweisen lassen.

Es wäre vielleicht möglich, daß der Oxomalonester aus zunächst vorhandenem Dioxobernsteinsäureester entsteht, welcher letzterer nach den Untersuchungen von Anschütz leicht in Oxomalonester und Kohlenoxyd zerfällt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **297**, 96.

Der Dioxobernsteinsäureester könnte seinerseits gemäß folgender Gleichung durch Reduktion des Oxalesters sich bilden:



Überführung des Oxalesters in Oxomalonester, Diäthylglyoxylester, Traubensäureester und Desoxalester.

Zu einer Lösung von 100 g Oxalester in ca. 300 ccm absolutem Alkohol wird allmählich 1 kg 3-proz. Natriumamalgam unter zeitweiliger Kühlung und häufigem Umschütteln gegeben. Die Temperatur der Lösung soll nicht höher steigen als etwa 40—45° und die Reduktion in etwa 30 Minuten beendet sein.

Man gießt darauf die vom Quecksilber getrennte alkoholische Flüssigkeit in überschüssige, ca. 15-proz. alkoholische Salzsäure ein.

Die Flüssigkeit wird darauf noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung vom Kochsalz abfiltriert. Man verdampft sodann den Alkohol und die alkoholische Salzsäure und fraktioniert den Rückstand, indem man zunächst die unter gewöhnlichem Luftdruck bei 170—220° übergehende Flüssigkeit für sich auffängt. Diese Fraktion, deren Menge bei Anwendung von 100 g Oxalester etwa 30—35 g beträgt, enthält den Diäthylglyoxylester und Oxomalonester neben wenig nicht angegriffenem Oxalester.

Zur Trennung behandelt man das Estergemisch mit einem Überschuß heißen Barytwassers, wodurch oxalsaures und mesoxalsaures Barium ausgefällt werden, während diäthylglyoxylsaures Barium in Lösung bleibt.

Man erhält das letztere nach dem Ausfällen des überschüssigen Bariumhydroxyds mittels Kohlensäure und nach darauf folgendem völligen Eindampfen der Lösung als eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Nimmt man dieselbe mit Alkohol auf und leitet in die Flüssigkeit bis zur Sättigung Chlorwasserstoff, so wird die aus dem Bariumsalz zunächst in Freiheit gesetzte Diäthylglyoxylsäure wieder verestert. Man erhält nach dem Verdampfen der alkoholischen Salzsäure den Ester als bewegliche bei 199° siedende Flüssigkeit.

0.2042 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.1618 g H₂O.

C₈H₁₆O₈. Ber. C 54.54, H 9.09.

Gef. > 54.05, > 8.86.

Beim Vermischen des Esters mit alkoholischem Ammoniak bleibt die Flüssigkeit auch bei längerem Stehen ungefärbt und klar. Beim Verdampfen einer solchen Lösung verbleiben bei 81—82° schmelzende Krystalle des von Pinner und Klein bereits dargestellten Amid der Diäthylglyoxylsäure.

0.1228 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 743 mm).

$C_6H_{11}O_3N$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.83.

Zur Gewinnung des Mesoxalsäure- bzw. Oxomalonsäureesters wurde das oben erwähnte Gemenge der in Wasser nicht löslichen Bariumsalze nach dem Trocknen in absolutem Alkohol suspendiert und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bariumchlorids und Verjagen der alkoholischen Salzsäure verbleibt ein Gemisch von Mesoxalester mit sehr wenig Oxalester. Beim Fraktionieren zerfällt dabei, wie Anschütz zeigte, der Mesoxalester in Wasser und gelben Oxomalonester, der sich an der Luft allmählich wieder unter Bindung von Wasser in den farblosen, schön krystallisierenden, bei 57° schmelzenden Dioxy-malonsäureäthylester verwandelt.

0.2014 g Sbst.: 0.3227 g CO_2 , 0.1107 g H_2O .

$C_7H_{12}O_6$. Ber. C 43.75, H 6.25.

Gef. » 43.70, » 6.15.

Bei der Reduktion von 100 g Oxalester entstehen etwa 9—10 g Mesoxalsäureverbindungen.

Löst man das oben erwähnte Gemenge des oxalsäuren und mesoxalsäuren Bariums in verdünnter Salzsäure und fügt zur Lösung salzsaures Phenylhydrazin, so scheiden sich reichliche Mengen des bekannten Phenylhydrazons der Mesoxalsäure vom Schmp. 156° aus.

0.2158 g Sbst.: 0.4112 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1293 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 742 mm).

$C_9H_8N_2O_4$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.

Gef. » 51.97, » 3.77, » 13.81.

Ist das bei der Reduktion des Oxalesters entstehende Estergenisch in der oben angegebenen Weise von Diäthylglyoxylsäureester, Oxalester und Oxomalonester befreit worden, so hinterbleibt ein sehr zähflüssiges Liquidum.

Brachte man dasselbe unter verminderten Luftdruck, so destillierten bei 160—200° unter einem Druck von 20 mm 15—20 g eines hellen, dicken Öls über, wenn man vorher 100 g Oxalester zur Reduktion verwendet hatte.

Bei längerem Stehen setzten sich in diesem Öl schöne Krystalle des bei 78° schmelzenden Desoxalesters ab.

0.2169 g Sbst.: 0.3788 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 47.48, H 6.48.

Gef. > 47.63, > 6.42.

Die von den Krystallen des Desoxalesters getrennte Flüssigkeit wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Luftdruck gereinigt.

Die zum größten Teil bei 170° unter einem Druck von 30 mm übergehende Flüssigkeit gab bei der Analyse die für Traubensäureester stimmenden Zahlen.

0.2514 g Sbst.: 0.4381 g CO₂, 0.1532 g H₂O.

C₉H₁₄O₆. Ber. C 46.60, H 6.81.

Gef. > 47.53, > 6.82.

Zur Überführung in die Säure wurde der Traubensäureester mit Natronlauge verseift, zur entstandenen Lösung die zur Bindung des verwendeten Natriumhydroxyds nötige Menge Schwefelsäure zugefügt und das Ganze zur Trockne verdampft.

Alkohol entzog dem Rückstand eine nach dem Umkrystallisieren bei 202—204° schmelzende Säure, die identisch mit Traubensäure sich erwies.

0.1742 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.0717 g H₂O.

C₄H₆O₄ + H₂O. Ber. C 28.57, H 4.76.

Gef. > 28.58, > 4.86.

Aus 100 g Oxalester wurden bei der Reduktion durchschnittlich etwa 10 g Traubensäureester und 3 g Desoxalester erhalten. Die Menge des wirklich entstehenden Desoxalesters dürfte etwas größer sein, indem wohl ein Teil desselben von dem im Fraktionierkolben verbleibenden, halb verkohlten Rückstand zurückgehalten wird.

Wie gefunden wurde, kann man kleine Mengen Desoxalester bequem in folgender Weise gewinnen:

Man schüttelt eine Auflösung von 20 g Oxalester in Benzol mit 150—200 g 3-proz. Natriumamalgam, trennt die Flüssigkeit vom Quecksilber und schüttelt sie sodann mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure aus. Beim nachherigen Verdunsten des Benzols an der Luft bleiben etwa 1½ g Desoxalester in großen, schön ausgebildeten Krystallen zurück. Die Ausbeute ist so etwa die gleiche als nach dem Löwigschen Verfahren der Reduktion des unverdünnten Oxalesters; doch ist bei diesem letzteren Verfahren die Verarbeitung des Reaktionsproduktes eine umständlichere.

Für die oben erwähnte Gewinnung des Desoxalesters durch gemeinsame Reduktion des Glyoxylsäure- und Oxomalonsäureesters löst man 3 g des ersten und 8.5 g des zweiten dieser Ester in etwa 20 ccm Benzol und versetzt dieses Gemisch unter beständigem Schütteln mit

30—40 g 3-proz. Natriumamalgam. Dieses zerfließt rasch, indem die Flüssigkeit sich lebhaft erwärmt. Schüttelt man darauf die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure aus und läßt das Benzol, nachdem man es von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt hat, an der Luft verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen Desoxalester in charakteristischen großen Krystallen aus.

Glyoxylsäureester-alkoholat.

Vermeidet man beim Verarbeiten der mit Natriumamalgam behandelten alkoholischen Oxalesterlösung einen Überschuß alkoholischer Salzsäure, so erhält man, wie schon oben angegeben ist, an Stelle des Diäthylglyoxylsäureesters den Glyoxylsäureester in Gestalt seines Alkoholats.

Man verfährt dazu in der Weise, daß man zu der reduzierten alkoholischen Lösung langsam unter sehr guter Kühlung und beständigem Umschwenken nur soviel alkoholische Salzsäure zutropfen läßt, daß nicht alles in Lösung befindliche Natrium in Kochsalz übergeführt wird. Das letztere scheidet sich hierbei in so feiner Verteilung aus der alkoholischen Flüssigkeit ab, daß es unmöglich ist, dasselbe durch Filtrieren von der Lösung zu trennen.

Man dampfte diese daher direkt mit dem Niederschlag unter einem Druck von etwa 20 mm aus einem Bade ein. Nach dem Verdampfen des Alkohols steigerte man die Temperatur des Bades allmählich auf 100—105°, bei welcher Temperatur beträchtliche Mengen einer öligen Flüssigkeit übergangen. Die letzten Anteile derselben ließen sich durch Erhitzen indessen nur sehr schwer aus den großen Mengen des zurückbleibenden Chlornatriums austreiben.

Es wurde nun gefunden, daß man denselben Körper auch erhält, wenn man aus der durch Reduktion des Oxalesters mit Natriumamalgam entstehenden Lösung das Natrium durch einen Überschuß wasserfreier Oxalsäure ausfällt und das Filtrat vom Natriumoxalat fraktioniert. Man gießt in diesem Falle die das Natrium enthaltende Flüssigkeit in eine kalt bereitete alkoholische Lösung der Oxalsäure, deren Menge mehr als hinreichend sein muß, um alles Natrium in das neutrale Oxalat zu verwandeln.

Das oxalsäure Salz fällt zuerst schleimig aus, in dem Maße aber, wie die Temperatur der Flüssigkeit durch die beim Neutralisieren sich entwickelnde Wärme steigt, nimmt der Niederschlag eine pulvrige Gestalt an. Erhitzt man schließlich die Flüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so läßt sich der Niederschlag sehr gut und rasch filtrieren. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und nach dem Abddestillieren des Alkohols das Destillat aufgefangen, das unter einem

Druck von etwa 20 mm bis 140° übergeht. Bei höherem Erhitzen tritt starkes Schäumen und lebhaft Gasentwicklung der im Destillationskolben verbleibenden Flüssigkeit ein, infolge des Gehaltes derselben an freier Oxalsäure, die sich dann zersetzt.

Das eben erwähnte Destillat besteht aus Glyoxylsäureesteralkoholat und Oxomalonester neben wenig Oxalester.

Durch wiederholte Fraktionierung unter gewöhnlichem Luftdruck erhält man das Alkoholat rein als völlig farblose, zwischen 136° und 138° destillierende Flüssigkeit.

0.2168 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.1510 g H₂O.

C₆H₁₂O₄. Ber. C 48.65, H 8.10.

Gef. » 48.43, » 7.86.

Das Alkoholat ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, beim Erhitzen wird es dünnflüssiger und riecht dann äußerst stechend. Mit Alkohol und Äther ist es mischbar, nicht jedoch mit Wasser; doch ist es auch in diesem Lösungsmittel ziemlich leicht löslich.

Beim Erwärmen mit viel schwacher, alkoholischer Salzsäure geht das Alkoholat in den Diäthylglyoxylsäureester über.

Wie bereits von Simon und Chavanne beobachtet wurde, färbt sich der Glyoxylsäureester in wäßriger Lösung lebhaft in Berührung mit Ammoniak und Luft.

Die Färbung tritt z. B. sehr rasch ein beim Versetzen einer selbst sehr stark verdünnten, wäßrigen Lösung des Esters mit Ammoniak und darauf folgendem Schütteln mit Luft. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst rosa und nimmt schließlich eine dunkelviolettrote Farbe an. Ein Niederschlag entsteht in der wäßrigen Lösung nicht, selbst bei Anwendung größerer Quantitäten des Esters. Dagegen bildet sich eine reichliche Fällung, wenn der Glyoxylsäureester in alkoholischer Lösung mit Ammoniak in Berührung gebracht wird.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des Alkoholats mit essigsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich das schon auf anderem Wege dargestellte Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters vom Schmp. 131° aus.

Um das Alkoholat in den Glyoxylsäureester selbst überzuführen, wurde es in molekularem Verhältnis mit Phosphorpentoxyd zusammengebracht. Die Mischung erhitzte sich sehr stark, und es sonderte sich über den festen Phosphorsäureverbindungen eine Flüssigkeit ab, die abgossen und fraktioniert wurde. Man erhielt ein bei 130° siedendes Liquidum, das zunächst dünnflüssig war, aber im Verlaufe mehrerer Stunden Sirupkonsistenz annahm, wahrscheinlich infolge von Polymerisation. Die Analyse gab die für Glyoxylsäureester stimmenden Zahlen:

0.2354 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.1274 g H₂O.

C₄H₆O₃. Ber. C 47.66, H 5.88.

Gef. » 47.38, » 6.05.

Beim Eindampfen des Glyoxylsäureester-alkoholats mit der berechneten Menge Kalihydrat hinterblieb das leicht lösliche glyoxylsaure Kalium.

Versetzt man das Glyoxylsäureester-alkoholat in der Kälte mit Barytwasser, so scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der jedenfalls ein basisches Salz der Glyoxylsäure darstellt. Trennt man den Niederschlag von der Flüssigkeit und kocht ihn mit Wasser, so tritt lebhaft Gasentwicklung ein, und dasselbe ist der Fall, wenn man eine mit überschüssigem Baryt versetzte wäßrige Lösung des Alkoholats direkt erhitzt. Das entwickelte Gas ist reiner Wasserstoff und zwar wurden beim Kochen von 3 g des Alkoholats mit Barytwasser 85—90 ccm Wasserstoff erhalten.

Die Versuche wurden in einem Rundkolben angestellt, der in analoger Weise hergerichtet wurde, wie dies für die Ausführung der Salpetersäure-Bestimmung nach der bekannten Methode von Schultze-Tiemann geschieht.

In den Kolben wurde die nötige Menge heißes konzentriertes Barytwasser gebracht und die Luft im Kolben durch die Dämpfe der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit verdrängt. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhalts wurde mit Benutzung des im Kolben entstandenen Vakuums eine wäßrige Lösung von 3 g Glyoxylsäureester-alkoholat in den Kolben eingesaugt, ohne daß Luft dazukam, und der Kolbeninhalt dann wieder zum Sieden erhitzt. Das sich entwickelnde Gas, welches mit der charakteristischen Wasserstoffflamme brannte, wurde in einer Meßröhre aufgefangen.

Zur Analyse wurden 25.3 ccm des entwickelten Gases mit 61 ccm Sauerstoff gemischt in der Explosionspipette verpufft. Es trat eine Volumverminderung von 36.8 ccm ein, woraus sich berechnet, daß 24.5 ccm Wasserstoff in der angewendeten Gasmenge enthalten waren.

Bei einem zweiten Versuche wurden 26.3 ccm Gas mit 65.4 ccm Sauerstoff verpufft, wobei eine Kontraktion von 38.0 ccm eintrat; entsprechend einem Gehalt von 96 % des angewendeten Gases an Wasserstoff.

Erhitzt man eine Lösung von glyoxylsaurem Kalium mit Barytwasser, so wird ebenfalls Wasserstoff entwickelt, dagegen tritt dieses Gas nicht auf, wenn man Glyoxylsäureester-alkoholat oder neutrales glyoxylsaures Kalium statt mit Barytwasser mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge zum Sieden erhitzt.

Äthylen-tricarbonsäureester.

10 g Glyoxylsäureester-alkoholat werden mit 11 g Malonester und 14 g Essigsäureanhydrid gemischt während 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene, stark nach Essigester riechende Flüssigkeit wird in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, dem allmählich soviel Ammoniak zugesetzt

wird, daß die wäßrige Schicht auch bei längerem Schütteln die alkalische Reaktion behält.

Die ätherische Schicht wird abgehoben, getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Liquidum wird darauf unter stark vermindertem Druck fraktioniert. Nachdem unveränderter Malonester übergegangen ist, destillieren bei 184° unter einem Druck von 40 mm etwa 9 g eines dicken Öls über, das durch nochmalige Destillation rein erhalten wird.

0.2210 g Sbst.: 0.4342 g CO_2 , 0.1296 H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. > 53.58, > 6.56.

Die Verbindung stellt hiernach den von Perkin und Bishop durch Kochen von Natriummalonester mit Dichloressigester erhaltenen Äthylentricarbonsäureester dar.

Wurde der Ester mehrere Stunden mit 25-prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, so krystallisierte beim Erkalten der Lösung Fumarsäure aus.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisierten Säure ergab:

0.2095 g Sbst.: 0.3172 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. > 41.29, > 3.51.

Wurde die von der Fumarsäure abfiltrierte salzsäurehaltige Lösung eingedampft, so wurde noch eine weitere Menge Fumarsäure erhalten; der beim völligen Verdampfen verbleibende sirupöse Rückstand erstarrte bei längerem Stehen zu einer farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen, krystallinischen Masse.

Dieselbe wurde auf Ton von der noch anhaftenden Feuchtigkeit befreit, in wenig Wasser gelöst und diese Lösung zur Krystallisation hingestellt. Die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle wurden wieder auf Ton getrocknet. Wie die Analyse und der Schmelzpunkt ergab, lag in der Substanz Äpfelsäure vor.

0.2120 g Sbst.: 0.2788 g CO_2 , 0.0816 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 35.82, H 4.48.

Gef. > 35.86, > 4.32.

Malonester lagert sich unter dem Einflusse des Natriumäthylates leicht an den Äthylentricarbonsäureester ein. Bringt man die drei Substanzen in molekularem Verhältnis in einer alkoholischen Lösung zusammen, so erwärmt sich dieses Gemisch spontan. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende gebracht und die resultierende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Äther behandelt, welche letzterer den bei der Reaktion entstandenen Propanpentacarbonsäureester aufnimmt. Derselbe bleibt nach dem Ver-

dunsten des Äthers als sehr dickes Öl zurück, das durch Destillation unter vermindertem Luftdruck gereinigt wird.

Der reine Ester siedet bei 230° unter einem Druck von 20 mm.

0.2135 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₈H₂₈O₁₀. Ber. C 53.46, H 6.83.

Gef. » 53.65, » 6.81.

Verseifte man den Ester durch längeres Kochen mit 25-prozentiger Salzsäure, so schied sich beim Eindampfen der erhaltenen Lösung Tricarballylsäure aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 163° zeigte.

0.2313 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₆H₈O₆. Ber. C 40.91, H 4.55.

Gef. » 40.63, » 4.44.

Hrn. Dr. W. Nithack, der mich bei der Ausführung der eben geschilderten Versuche in ausgezeichneter Weise unterstützt hat, sage ich hierfür meinen besten Dank.

720. Alfred Stock: Poröse Materialien als Ersatz von Hähnen beim Arbeiten mit Gasen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1907; vorgetragen i. d. Sitzung v. Verfasser.)

Vor zwei Jahren wies K. Prytz darauf hin¹⁾, daß poröse Stoffe, welche Luft, aber kein Quecksilber hindurchlassen, beim Arbeiten mit Gasen eine sehr vorteilhafte Anwendung finden können, deren Prinzip aus folgendem Versuch hervorgeht: Im Innern eines unten geschlossenen Glasrohres *A* (s. Fig. 1) befindet sich, nicht weit von der oberen Öffnung entfernt, ein Pfropfen aus porösem Material. Über dem Pfropfen steht etwas Quecksilber, so daß die Luft im



Rohre dadurch abgesperrt ist. Taucht man in dieses Quecksilber ein zweites, am unteren Ende ebenfalls mit einem porösen Pfropfen versehenes engeres Glasrohr *B* so ein, daß die beiden Pfropfen einander berühren, so kommuniziert jetzt das Gas in *A* durch die beiden Pfropfen und Rohr *B* hindurch mit der Außenluft. Ist Rohr *B* mit einer Luftpumpe verbunden, so läßt sich auf diese Weise *A* evakuieren.

Fig. 1 Durch einfaches Abheben des Rohres *B* kann die Verbindung mit der Luftpumpe gelöst werden, ohne daß Luft in *A* eindringen kann, weil das über dem porösen Pfropfen stehende

¹⁾ Overs. o. d. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh. **1905**, 293 und Annalen d. Phys. [4] **18**, 617 [1905].