

gedampft. Der Rückstand wurde bei 105° getrocknet, alsdann fein pulverisiert und der Destillation unterworfen.

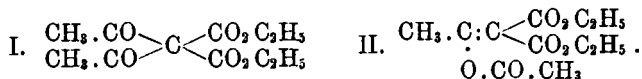
In einer möglichst kleinen Retorte wurde anfangs bis zum Schmelzen erhitzt, dann vorsichtig die Temperatur erhöht, bis die Ammoniak- und gleichzeitig stattfindende Kohlensäure-Abspaltung vorüber war. Man erkennt das Ende der Abspaltung daran, daß die anfangs sehr lebhaft Gasentwicklung zum Stillstand kommt. Das hierbei gebildete Benzanthron wurde alsdann mit starker Flamme überdestilliert, wobei ein geringer Teil verkohlte. Das abdestillierte Produkt stellt eine grüngefärbte feste Masse dar, Unzersetzte Carbonensäure wurde mit Ammoniak extrahiert. Es hinterblieb ein grünlichgelber Rückstand, der bei 105° getrocknet wurde. Ausbeute 0.9 g, d. h. ca. 50 %. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol wurden feine, gelbe Nadeln erhalten vom Schmp. 169—170°.

Eine Bestimmung des Mischschmelzpunktes dieses Produktes mit Benzanthron, welches nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt war, ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

115. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg: Über die Konstitution des Dioxal-malonsäureesters und anderer acylierter Säureester.

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Wie wir vor kurzem¹⁾ hier darlegten, besitzt der sogenannte Diacetyl-malonsäurediäthylester nicht die diesem Namen entsprechende Struktur I, sondern ist ein *O*-Acetylester von der Formel II:



Das Gleiche gilt für die nächsten Homologen dieses Esters.

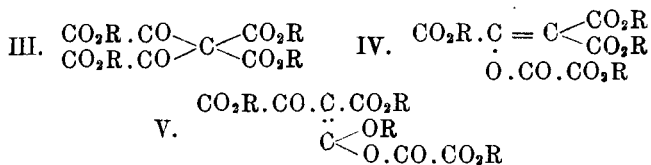
Die Frage, ob sich etwa in kleinen Mengen auch Ester der ersten Form bilden, und wie weit überhaupt das Bestehen echter Diacetyl-malonsäureester als wahrscheinlich anzusehen sei, ließen wir dabei offen.

Bald darnach machte uns Hr. R. Scholl freundlichst darauf aufmerksam, daß nach seiner Ansicht in dem von ihm und Egerer²⁾

¹⁾ B. 50, 929 [1917]. ²⁾ A. 397, 301 [1913].

dargestellten Dioxal-malonsäure-dimethyl- und -diäthylester solche wahre Diacyl-Derivate des Malonsäureesters vorlägen. In der Tat führen die genannten Autoren in ihrer Arbeit, die uns bei unseren Untersuchungen leider nicht in Erinnerung war, eine Reihe von Beobachtungen an, die zu Gunsten ihrer Auffassung zu sprechen scheinen. Und wenn wir auch auf Grund unserer eigenen Erfahrungen über Diacyl-malonsäureester das Gewicht der vorgebrachten Gründe bezweifeln mußten, so konnte doch eine Entscheidung nur durch neue Versuche erbracht werden, zumal es keineswegs ausgeschlossen erschien, daß die Konstitution der verschiedenen Diacyl-malonsäureester mit der Natur ihrer Säurereste wechsele.

Von den drei Formeln, die Scholl und Egerer für die Dioxal-malonsäureester in Betracht ziehen:



schließen sie die dritte (V) neben anderen Gründen vor allem deswegen aus, weil es trotz vieler Versuche noch nicht gelungen ist, irgend eine einfache Acylverbindung des Malonsäureesters zu gewinnen, die sich von der Enolform $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OR}$ ableitet. Wir halten gleichfalls nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen die Existenz derartiger Substanzen zurzeit für so unwahrscheinlich, daß wir dieses Symbol nicht weiter zu erörtern brauchen.

Die zweite Formel (IV) verwerfen Scholl und Egerer aus zwei Gründen. Einmal soll diese Formel nicht die Abspaltung von Kohlenoxyd erklären, die der Körper beim Erhitzen erleidet, denn diese Spaltung soll nach der mehrfach ausgesprochenen Ansicht der Autoren eine reine Ketonreaktion sein. Zweitens erwarten sie von einem solchen Körper, daß er sofort mit sodaalkalischem Permanganat reagiere und mit unverdünntem Brom ein Additionsprodukt liefere, was beides nicht der Fall sei.

So bleibt nur Formel III für die Verbindung übrig.

Dem ersten dieser beiden Argumente kann eine Beweiskraft nicht zuerkannt werden. Scholl und Egerer stützen sich bei ihrer Annahme wesentlich darauf, daß der Diketo- oder Dioxo-bernsteinsäureester, der unzweifelhaft ein reines Diketon ist, gleichfalls bei höherer Temperatur Kohlenoxyd verliert. Aber auf der anderen Seite besteht die von den Autoren selber angeführte Tatsache, daß von den Abkömmlingen des Oxalessigesters nur die Monoderivate, $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2\text{R}$, also die enolisierbaren, Kohlenoxyd abzuspalten ver-

mögen, während die Disstitutionsprodukte $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CRR} \cdot \text{CO}_2\text{R}$ hitzebeständig sind. Ebenso sind nach ihren eigenen Beobachtungen die Oxal-methan-tricarbonsäureester, $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$, bemerkenswert beständig gegen höhere Temperatur, während wiederum die enolisierbaren Monooxal-malonsäureester beim Erhitzen quantitativ in Kohlenoxyd und Methan-tricarbonsäureester zerfallen. Man wird daher geneigt sein, im geraden Gegensatz zu der Anschauung von Scholl und Egerer den Enolverbindungen eine größere Neigung zum Zerfall zuzuschreiben als den Ketonen; zum mindesten aber liegt kein Grund vor, ihnen diese Fähigkeit abzusprechen.

Mehr Gewicht darf der zweite Grund beanspruchen. Doch ist zu bedenken, daß in keineswegs seltenen Fällen bei unzweifelhaft ungesättigten Verbindungen bestimmte Additionsvorgänge entweder gar nicht oder nur schwer eintreten. So könnte auch in einem Dioxal-malonester der Formel IV die Anhäufung schwerer Radikale in der Nähe der Doppelbindung die Anlagerung von Bromatomen oder Hydroxylgruppen bis zu einem gewissen Grade hemmen.

Wegen dieser Unsicherheit schien es uns zweckmäßig, wie beim Diacetyl-malonester, auch hier eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln auf spektrochemischem Wege zu suchen. Allerdings war in diesem Falle die Aufgabe weniger leicht.

Die erste Schwierigkeit lag in der Beschaffung völlig reiner Präparate der zu untersuchenden Körper, denn da der gut krystallisierende Dioxal-malonsäure-tetramethylester wegen seines verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes, 97.5—98°, für refraktometrische Messungen weniger geeignet war, mußten statt seiner die öligen Äthylester der Mono- und Di-oxal-malonsäure herangezogen werden, deren Reindarstellung eine erheblich heikelere Aufgabe ist. Daß uns ihre Lösung nach mancherlei Fehlschlägen schließlich gelungen ist, verdanken wir wesentlich Hrn. Scholl, der uns bei allen auftretenden Schwierigkeiten auf Grund seiner genauen Kenntnis der Verhältnisse eingehend beraten hat und uns überdies mehrere Präparate für Vergleichszwecke zur Verfügung stellte. Für diese selbstlose, der Ermittlung der objektiven Wahrheit gewidmete Unterstützung sagen wir Hrn. Scholl wärmsten Dank.

Ein zweites Bedenken, das durch besondere Versuche behoben werden mußte, lag in dem hohen Molekulargewicht der beiden Ester und ihrem Reichtum an sauerstoffhaltigen Gruppen. Es war nämlich nach Analogien nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, daß auch Verbindungen von der Struktur echter Dioxal-malonester etwas erhöhte Molrefraktionen aufweisen würden, so daß es zweifelhaft sein konnte, ob die Spektrochemie in diesem Falle überhaupt eine sichere Entscheidung zu liefern vermöge.

Um dies festzustellen, wurden zunächst einige Abkömmlinge der Methan-tri- und -tetracarbonsäure von unzweifelhaftem Bau optisch untersucht. Die wesentlichen Daten dieser Vorprüfung sind im Folgenden als Mittelwerte gut übereinstimmender Einzelbeobachtungen zusammengestellt:

Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1.104	1.426	+0.24	+0.21	+2%	+1%
$\text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	1.180	1.432	+0.39	+0.40	+5 »	+2 »
$\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$	1.133	1.434	+0.36	+0.36	+3 »	+4 »
$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	1.164	1.433	+0.48	+0.46	+7 »	—

Man sieht, daß in der Tat nur der Tricarbonsäureester optisch normal ist, während das Brechungsvermögen der Verbindungen mit vier Säureresten deutlich erhöht ist. Besonders tritt dies beim Oxal-methan-tricarbonsäure-tetraäthylester hervor, bei dem auch das Zerstreungsvermögen eine Neigung zur Exaltation verrät. Das Ergebnis der Vorprüfung beseitigte zwar nicht jeden Zweifel an der Verwendbarkeit der spektrochemischen Methode im vorliegenden Fall, doch ließen immerhin die gefundenen Zahlen, namentlich die Werte der Dispersion, eine günstige Lösung erhoffen¹⁾.

Die nunmehr vorgenommene Darstellung und Untersuchung des Oxal-malonsäure-triäthylesters und des Dioxal-malonsäure-tetraäthylesters entsprachen dieser Erwartung, wie die folgenden beiden Zahlenreihen beweisen, bei deren Berechnung die Ketoformeln zu grunde gelegt sind.

Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1.153	1.447	+0.86	+0.89	+37%	+38%
$\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$						
$\text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagdown (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	1.186	1.455	+1.14	+1.16	+36 »	+35 »

¹⁾ Ich möchte nicht unterlassen darauf hinzuweisen, daß, soweit es sich um das Brechungsvermögen handelt, hier nur die Exaltationen der »spezi-fischen« Refraktion, die $E\Sigma$ -Werte, eine zutreffende Beurteilung der Verhältnisse gestatten. Denn bei diesen hochmolekularen Körpern übersteigen die gefundenen Werte der »molekularen« Refraktion die berechneten so stark — zum Teil um 1—1½ Einheiten (vergl. Versuche) —, daß die Grenze zwischen optisch-normalem und -abnormem Verhalten gänzlich verwischt erscheint. Überhaupt empfiehlt es sich bei allen spektrochemischen Untersuchungen, in erster Linie die $E\Sigma$ -Werte zu verwenden, da sie ein von dem störenden Einfluß des Molekulargewichts freies Vergleichsmaterial darstellen.

Schon die hohen Refraktionsüberschüsse zeigen, daß die angenommenen Formeln nicht richtig sein können; vollends beweisend sind aber die kräftigen Exaltationen der Dispersion. Denn auch die an sich schon unwahrscheinliche Annahme, das zweimalige Vorhandensein der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ im Molekül des Dioxal-malonesters könne so starke optische Anomalien hervorrufen, ist hinfällig, da besondere Versuche (vergl. die zweitfolgende Mitteilung) gezeigt haben, daß die Anhäufung von CO - und $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen nur in bescheidenem Maße exaltierend wirkt.

Berechnet man die $E\Sigma$ -Werte unter der Annahme, daß der Mono-oxal-malonester reines Enol und das Biderivat in Wirklichkeit das Äthoxalyl-Derivat dieses Enols ist, so erhält man die folgenden Zahlen, denen zum Vergleich die entsprechenden Werte für den Mono- und Di-acetylmalonester beigelegt sind.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ OH	+0.44	+0.46	+28%	+31%
$\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ OH	+0.47	+0.48	+25 >	+27 >
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ O · CO · CH ₃	+0.58	+0.59	+22 >	+20 >
$\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ O · CO · CO ₂ · C ₂ H ₅	+0.83	+0.84	+27 >	+29 >

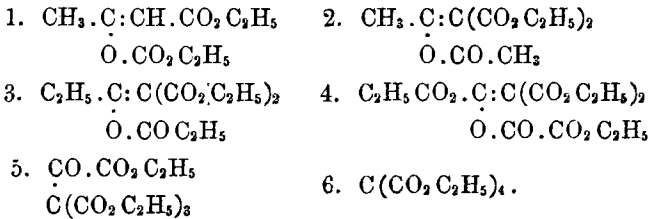
Die Übereinstimmung der beiden ersten Zahlenreihen beweist, daß die beiden Ester in etwa gleich hohem Maße enolisiert sind¹⁾. Mehrere Titrationsen mit Brom lieferten im Mittel den Wert von 60 % Enolgehalt für den Oxal-malonsäure-triäthylester, während die Acetylverbindung nach K. H. Meyer²⁾ 64 % Enol enthält. Beide Methoden stehen darnach im Einklang mit einander. Immerhin möchten wir den von uns gefundenen Wert nicht unbedingt als richtig ansehen, da nach Analogien eher ein höherer Enolgehalt zu erwarten wäre, und wir kein zweites Präparat für eine Nachprüfung besaßen.

¹⁾ Zur Verhütung von Mißverständnissen sei ausdrücklich betont, daß aus den gefundenen Zahlen nicht etwa auf eine vollständige Enolisierung geschlossen werden darf, obwohl sie die für die Enolformen berechneten Werte nicht nur erreichen, sondern sogar übertreffen. Ich gehe hier nicht näher darauf ein, da in einer Arbeit, die am 14. Mai 1917 bei der Redaktion von Liebigs Annalen eingegangen ist, die Spektrochemie tautomerer Verbindungen ausführlicher behandelt wird.
K. A.

²⁾ B. 45, 2855 [1912].

Ebenso deutlich zeigen die $E\Sigma$ -Werte der beiden Biderivate, daß sie analoge Struktur besitzen, denn daß die Zahlen bei der Oxalverbindung etwas höher sind, kann nach dem optischen Verhalten des Oxal-methan-tricarbonsäureesters nicht überraschen. So hat die Untersuchung, an die wir nicht ohne Zweifel herantraten, schließlich zu einem über Erwarten günstigen Ergebnis geführt und mit aller Schärfe bewiesen, daß in dem fraglichen Ester tatsächlich ein *O*-Ester des Oxal-malonsäureesters vorliegt, der rationell als Äthoxalyl-oxy-äthylen-tricarbonsäure-triäthylester zu bezeichnen ist.

Auch das chemische Verhalten der Verbindung widerspricht dieser Formel nicht, wie eine vergleichende Prüfung der folgenden Körper lehrte:



Als diese Substanzen (etwa je $\frac{1}{4}$ ccm) unter möglichst gleichen Bedingungen mit eiskalter 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung und etwas Soda geschüttelt wurden, verschwand bei Nr. 1 die Färbung augenblicklich; bei Nr. 2 gleichfalls rasch, doch merklich langsamer; bei Nr. 3 dauerte es etwa $\frac{1}{4}$ Minute, bis ein Tropfen der Permanganat-Lösung vollkommen entfärbt war; bei Nr. 4 dauerte es noch etwas länger, doch war der Unterschied zwischen 2 und 3 größer als der zwischen 3 und 4. Es besteht also hinsichtlich der Beständigkeit gegen Permanganat bei diesen Verbindungen lediglich ein Gradunterschied, der ersichtlich von der Natur der Substituenten abhängt. Aber auch die Substanz Nr. 5 wurde allmählich angegriffen, denn nach etwa 1 Minute war Entfärbung eingetreten, da die alkalische Flüssigkeit den Körper zu zersetzen begann. Dagegen blieb bei der widerstandsfähigeren Substanz Nr. 6 die rote Farbe längere Zeit bestehen.

Man kann somit bei diesen Verbindungen nur in den Grenzfällen aus ihrem Verhalten gegen Permanganat einen Schluß auf ihren Sättigungszustand ziehen; in den zwischenliegenden Fällen wird man im Zweifel bleiben, ob die allmählich eintretende Entfärbung eine sterisch verzögerte Anlagerungsreaktion eines ungesättigten Körpers ist oder erst durch die beginnende Verseifung einer gesättigten Substanz ermöglicht wird.

Ähnliche, wenn auch weniger deutliche, Unterschiede wurden beobachtet, als man zu den ersten vier Substanzen bei etwa -10° aus

einer Capillare Brom zutropfen ließ. Nr. 1—3 nahmen das Brom etwa gleich rasch ohne Entwicklung von Bromwasserstoff auf; bei Nr. 4 dauerte es wesentlich länger, doch war diese Substanz bei der tiefen Temperatur so zähflüssig, daß sich das Brom in ihr nur schwer verteilen ließ, was jedenfalls die Reaktion ungünstig beeinflusste. Wesentlich ist, daß auch von diesem Körper der erste Tropfen Brom entfärbt wurde, ohne daß eine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken war; erst beim zweiten Tropfen begann das Gemisch schwach zu rauchen.

Allgemein kann man sagen, daß weder die Permanganat- noch die Brom-Reaktion einen sicheren Schluß auf die Konstitution des Dioxal-malonesters zulassen und hierdurch Scholl und Egerer in leicht zu verstehender Weise getäuscht wurden. Es liegt hier ein Fall vor, in dem die physikalische Methode den bis jetzt angewandten chemischen überlegen ist. Doch ist es sehr wohl denkbar, daß die Ozon-Methode hier dasselbe wie die Spektrochemie leisten kann; es wäre daher erwünscht, wenn Versuche hierüber angestellt würden.

Mit der Erkenntnis der wahren Natur des sogenannten Dioxal-malonesters verschwindet die Ausnahmestellung, die der Körper nach der Auffassung von Scholl und Egerer in mancher Hinsicht einzunehmen schien. Weiter ist nunmehr sicher festgestellt, daß nicht nur Ketone, sondern auch Enolderivate bei höherer Temperatur Kohlenoxyd abspalten können, und da diese Spaltung bei den Mono- und Dioxal-malonestern quantitativ verläuft, beim Oxo-malonester und Dioxo-bernsteinsäureester weit weniger glatt und bei den disubstituierten Oxal-essigestern überhaupt nicht eintritt, so wird man diese Reaktion in erster Linie den Enolen der Oxalylverbindungen zuschreiben.

Die Feststellung, daß der vermeintliche Dioxal-malonester ebensowenig ein echtes Diacylderivat des Malonesters ist wie die entsprechenden Acetyl- und Propionylverbindungen, hat uns veranlaßt, erneut zu prüfen, ob jene isomeren Diketone wenigstens als Nebenprodukte auftreten können.

Wir hatten seiner Zeit berichtet, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Propionylester des Acetyl-malonesters und den isomeren Acetylestern des Propionyl-malonesters nicht reines Propionyl- und Acetyl-phenylhydrazin erhalten wurden, sondern Gemische beider, in denen das jeweils erwartete Produkt regelmäßig bei weitem überwog. Eine Erklärungsmöglichkeit bot die Annahme, daß den Ausgangsmaterialien geringe Mengen der echten Diacylivate beigemischt waren, doch hielten wir es für wahrscheinlicher, daß das Auftreten jener Nebenprodukte nur die Folge einer weitergehenden Spaltung sei.

Diese Ansicht hat sich als richtig erwiesen. Wir fanden nämlich, daß auch aus reinem Monoacetyl-malonester in eiskalter Lösung etwas Acetyl-phenylhydrazin gebildet wird, der Ester durch diese Base also in analoger Weise, nur langsamer, gespalten wird wie durch Laugen. Es wird daher auch bei der Verseifung der *O*-Ester von Monoacyl-malonestern stets in geringem Betrage diese Spaltung der Stammsubstanz eintreten, und damit finden die beobachteten Erscheinungen ihre Erklärung.

Daß aus Monoacyl-malonsäureestern durch Phenylhydrazin der Säurerest abgespalten werden kann, ist übrigens schon vor längerer Zeit von Schott¹⁾ am Phenacetyl-malonsäureester²⁾ beobachtet worden, aus dem dieser Chemiker ein Gemisch von viel Phenacetyl-phenylhydrazin mit wenig Phenyl-3-benzyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester erhielt. Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-malonsäureester hat Schott³⁾ bereits untersucht, doch gelang ihm der Nachweis des nur in geringer Menge entstehenden Acetyl-phenylhydrazins nicht; vielleicht deswegen, weil er das Reaktionsgemisch höhere Temperatur annehmen ließ. Arbeitet man in eiskalter ätherischer Lösung, so beginnt nach einigen Stunden die Abscheidung des Acetyl-phenylhydrazins, das nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist. Aus 1 g Ausgangsmaterial erhält man gut 0.1 g des Hydrazins; das Hauptprodukt der Reaktion ist auch unter diesen Arbeitsbedingungen vermutlich das Phenylhydrazon des Acetyl-malonsäureesters oder das aus ihm entstehende Pyrazolonderivat.

Zum Vergleich haben wir auch den Propionyl-malonsäureester (1 g) mit Phenylhydrazin gespalten. Die Reaktion verlief ähnlich wie bei der Acetylverbindung; das ausgeschiedene Propionyl-phenylhydrazin — etwa 0.15 g — war sofort rein.

Nachdem die gleichzeitige Entstehung verschiedener Acyl-phenylhydrazine aus den gemischten »Diacyl«-malonsäureestern durch die besprochenen Versuche aufgeklärt ist, liegt kein Grund mehr vor, die Bildung echter Diacylderivate des Malonesters neben den *O*-Estern der Monoacylverbindungen anzunehmen. Vielmehr bestätigen alle neueren Beobachtungen den von Claisen stets vertretenen Standpunkt, daß im allgemeinen Körper mit der Atomgruppierung $C(CO—)$,

¹⁾ B. 29, 1989 [1896].

²⁾ Der von Schott als »Diphenacetyl-malonsäureester« beschriebene Körper ist nach den neueren Erfahrungen über Diacyl-malonsäureester gleichfalls als ein *O*-Ester, d. h. als der Phenacetyllester des Enols vom Monophenacetyl-malonsäureester anzusehen. Mit dieser Auffassung steht auch das chemische Verhalten der Verbindung im Einklang.

³⁾ a. a. O., S. 1993.

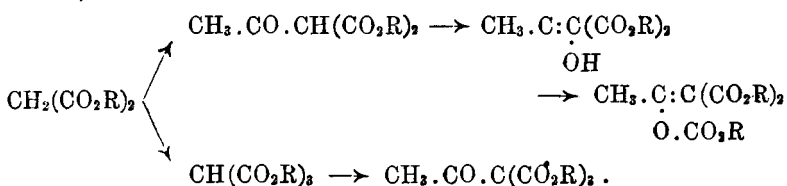
nicht entstehen, sondern an ihrer Stelle isomere Verbindungen, in denen mindestens ein Rest CO— am Sauerstoff haftet.

Immerhin gibt es zwei Klassen von Verbindungen, die diese Atomgruppierung enthalten. Die erste bilden die von Scholl und Egerer entdeckten Methan-tetracarbonsäureester, für die dies bereits Claisen¹⁾ vermutet hat. Die Indifferenz dieser Substanzen gegen Brom und Permanganat, auf Grund deren Scholl und Egerer von den beiden denkbaren Formeln



die erste bevorzugen, ist zwar nach den oben gegebenen Darlegungen kein unbedingt sicherer Beweis, doch wird die angenommene Struktur durch das optische Verhalten der Körper (s. oben) bestätigt.

Die zweite Gruppe besteht aus den Acyl-methan-tricarbon-säureestern, von denen gleichfalls Scholl und Egerer die ersten Vertreter dargestellt haben. Da die genannten Autoren die Struktur dieser Verbindungen wiederum aus deren Verhalten gegen Brom und Permanganat erschließen, schien es uns nicht überflüssig, auch in diesem Fall den Konstitutionsbeweis durch eine spektrochemische Untersuchung zu stützen. Zugleich damit haben wir eine Folgerung, die sich aus den Claisenschen Anschauungen über das Enolisierungsvermögen von Acylverbindungen ergibt, experimentell prüfen können. Nach Claisens Beobachtungen ist nämlich zu erwarten, daß man vom Malonsäureester ausgehend durch Einführung von CO_2R und CO. R ($\text{R} = \text{Alkyl}$) nach Belieben als Endprodukt ein reines C-Derivat oder einen reinen O-Ester erhält, je nach der Reihenfolge, die man einhält, z. B.:



Wir haben zu diesem Zweck erstens den von Schott und Egerer gewonnenen Acetyl-methantricarbonsäure-triäthylester dargestellt und zweitens den Acetyl-malonsäure-diäthylester unter verschiedenen Bedingungen mit Chlor-ameisensäureester behandelt, nämlich als Natriumsalz in Gegenwart von Äther, als Kupfersalz in benzolischer Suspension und drittens in Pyridinlösung. Bei dem zweiten Versuch fand keine glatte Umsetzung statt, sondern es wurde das Ausgangsmaterial zum größten Teil zurückgewonnen. Bei den beiden

¹⁾ A. 291, 47, Anm. [1896].

anderen Versuchen wurde dagegen in guter Ausbeute eine Verbindung erhalten, die nicht identisch, sondern isomer mit dem Acetyl-methantricarbonsäureester war, wie folgender Vergleich zeigt:

Formel	Sdp. ₁₁	d_4^{20}	n_D^{20}	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\beta}$	$E_{\Sigma\beta-\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma\gamma-\Sigma\alpha}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	154°	1.121	1.433	+0.37	+0.36	+ 5%	+ 4%
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\quad \quad \quad \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	165°	1.127	1.448	+0.50	+0.51	+ 19 »	+ 19 »

Die physikalischen Konstanten lassen keinen Zweifel darüber, daß der erste Körper tatsächlich der gesättigte Acetyl-methantricarbonsäureester ist, der zweite dagegen der ungesättigte *O*-Carbäthoxy- β -oxy-äthyliden-malonsäureester. Denn die erste Verbindung stimmt in ihrem optischen Verhalten völlig mit den oben aufgeführten Methan-tetracarbonsäureestern überein, während die zweite sich eng an den sogenannten Diacetyl-malonsäureester (vergl. oben) und verwandte Substanzen anschließt. Auch die Tatsache, daß die zweite Verbindung höher siedet als die erste, stimmt zu den Formeln, da nach Claisen¹⁾ bei derartigen Substanzen die *O*-Derivate regelmäßig höhere Siedepunkte besitzen als die isomeren *C*-Verbindungen.

Nach diesem Ergebnis wird man es als Regel bezeichnen dürfen, daß der gerade Weg zu Verbindungen von der Form $\text{C}(\text{CO}-)_4$ nur über die Ester der Methan-tricarbonsäure führt, während in allen anderen Fällen, entsprechend den Claisenschen Feststellungen, isomere *O*-Ester entstehen. Ausnahmen von dieser Regel werden voraussichtlich nur dann in Frage kommen, wenn es sich um Säurereste handelt, die ein ähnlich geringes Enolisierungsvermögen besitzen wie die Carboxalkylgruppe, oder wenn etwa Säurechloride existieren sollten, die sich bei diesen Umsetzungen ganz anders verhalten als die bisher untersuchten. Für beide Voraussetzungen liegen zur Zeit, soweit wir sehen, noch keine Anzeichen vor.

Dagegen wäre es theoretisch möglich, daß Körper vom Typus $\text{C}(\text{CO}-)_4$ auf einem Umweg, nämlich durch Umlagerung der *O*-Ester der Monoacyl-malonsäureester erhalten werden könnten. Systematische Versuche hierüber haben wir noch nicht angestellt, doch scheint nach einigen Vorversuchen zum mindesten keine große Neigung für jene Reaktion zu bestehen. Als z. B. das *O*-Propionat des Propionyl-malonsäureesters nach der bekannten Claisenschen Methode²⁾ mit geglühter Pottasche unter Zusatz von etwas Propionyl-malonester 4 Stunden in Essigester gekocht und darauf das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert wurde, erhielt man eine Reihe von Fraktionen,

¹⁾ A. 277, 180, Anm. [1893].

²⁾ Claisen und Haase, B. 33, 3778 [1900].

sche Auffassung zu stützen. Weiter aber sieht man, daß man bei derartigen *O*- und *C*-Verbindungen die Konstitution auf spektrochemischem Wege sicherer ermitteln kann als durch chemische Spaltungsmethoden.

Versuche.

Methantricarbonsäure-triäthylester, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (232.13).

Die Darstellung dieser Verbindung wurde entsprechend der von Scholl und Egerer (S. 355) für die Bereitung des Trimethylesters gegebenen Vorschrift durchgeführt. Die beiden untersuchten Präparate siedeten unter 14 mm Druck bei 139° und unter 19 mm Druck bei 145°. Michael¹⁾ fand $\text{Sdp}_{17} = 137-138^\circ$. Der Schmelzpunkt lag bei 27–29°; angegeben ist 28–29° (Michael) und 29° (Conrad und Guthzeit²⁾).

I. $d_4^{14.2} = 1.1091$. — $d_4^{20} = 1.103$; C. u. G.: $d_{15}^{19} = 1.100$. — $n_\alpha = 1.42628$, $n_D = 1.42828$, $n_\beta = 1.43392$, $n_\gamma = 1.43833$ bei 14.2°. — $n_D^{20} = 1.4257$.

II. $d_4^{16.15} = 1.1084$. — $d_4^{20} = 1.105$. — $n_\alpha = 1.42558$, $n_D = 1.42748$, $n_\beta = 1.43313$, $n_\gamma = 1.43762$ bei 16.15°. — $n_D^{20} = 1.4258$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{O}_3''$	53.09	53.36	0.82	1.32
Gef. { I	53.66	53.88	0.84	1.32
II	53.61	53.82	0.83	1.33
EM (Mittel)	+ 0.55	+ 0.49	+ 0.02	+ 0.01
ES (")	+ 0.24	+ 0.21	+ 2 %	+ 1 %

Methantetracarbonsäure-tetraäthylester, $\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (304.16).

Wir stellten den Körper zweimal nach den Angaben von Scholl und Egerer (S. 363) dar. Die Siedepunkte der Präparate lagen bei 185° unter 18 mm, und bei 188–190° unter 20 mm Druck, was mit der Beobachtung jener Autoren: $\text{Sdp}_{12} = 173.5^\circ$ unter Berücksichtigung der Druckunterschiede ziemlich übereinstimmt. Dagegen ist die frühere Angabe über die Dichte zu berichtigen. Daß der von Scholl und Egerer mitgeteilte Wert $d_4^{17} = 1.0886$ nicht richtig sein kann, ergibt sich schon daraus, daß darnach das spezifische Gewicht des Tetracarbonsäureesters niedriger wäre, als das des entsprechenden Tricarbonsäurederivates, während der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ regelmäßig eine beträchtliche Steigerung der Dichte zur Folge hat. Dies ist auch hier der Fall, denn aus

¹⁾ J. pr. [2] 37, 476 [1888].

²⁾ A. 214, 33 [1882].

unseren Beobachtungen berechnet sich $d_4^{20} = 1.133$ und 1.132 , gegen 1.104 für den Methantricarbonsäure-triäthylester.

Unser Wert konnte überdies an einem von Hrn. Scholl übersandten, als »unrein« bezeichneten Präparat bestätigt werden, denn nach einmaliger Rektifikation war die Dichte dieser Probe, die ursprünglich infolge beigemengten Lösungsmittels $d_4^{20} = 1.112$ betrug, auf 1.134 gestiegen. Die Konstanten dieses gereinigten Präparates sind unter III aufgeführt.

I. $d_4^{17.0} = 1.1357$. — $n_\alpha = 1.43300$, $n_D = 1.43563$, $n_\beta = 1.44085$, $n_\gamma = 1.44561$ bei 17.0° . — $n_D^{20} = 1.4343$.

II. $d_4^{16.4} = 1.1356$. — $n_\alpha = 1.43305$, $n_D = 1.43508$, $n_\beta = 1.44083$, $n_\gamma = 1.44561$ bei 16.4° . — $n_D^{20} = 1.4335$.

III. $d_4^{13.5} = 1.1401$. — $n_\alpha = 1.43375$, $n_D = 1.43593$, $n_\beta = 1.44162$, $n_\gamma = 1.44633$ bei 13.5° . — $n_D^{20} = 1.4330$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{20}O_4(O_4)''$	68.53	68.85	1.06	1.70
Gef. { I	69.60	69.97	1.10	1.76
II	69.62	69.90	1.08	1.75
III	69.44	69.75	1.09	1.75
EM (Mittel aus I und II)	+ 1.08	+ 1.09	+ 0.03	+ 0.06
EΣ (» » » » »)	+ 0.36	+ 0.36	+ 3%	+ 4%

Phenylhydrazin wirkt in eiskalter, dünner, ätherischer Lösung auf den Ester nicht ein.

Methantetracarbonsäure-dimethyl-diäthyl-ester,
 $C(CO_2CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$ (276.13).

Diese Verbindung wurde uns von Hrn. Scholl zur Verfügung gestellt. Da die Menge des Präparates sehr klein war, konnte nur eine Bestimmungsreihe an der ursprünglichen Probe angestellt werden, die deren Reinheit ergab.

$d_4^{17.2} = 1.1828$. — $d_4^{20} = 1.180$. — $n_\alpha = 1.43098$, $n_D = 1.43327$, $n_\beta = 1.43891$, $n_\gamma = 1.44350$ bei 17.2° . — $n_D^{20} = 1.4320$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_4(O_4)''$	59.34	59.61	0.92	1.49
Gef.	60.43	60.71	0.97	1.52
EM	+ 1.09	+ 1.10	+ 0.05	+ 0.03
EΣ	+ 0.39	+ 0.40	+ 5%	+ 2%

Acetyl-methantricarbonsäure-triäthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_3$ (274.14).

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Scholl und Egerer (S. 359) aus Natrium-methantricarbonsäureester und überschüssigem Acetylchlorid bereitet; doch unterließ man die Behandlung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und Äther, sondern filtrierte nach vollendeter Umsetzung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, verjagte das noch vorhandene Acetylchlorid bei 50° in einem Strom trockner Luft und rektifizierte den Rückstand viermal im Vakuum.

Unsere Präparate siedeten unter 11 mm Druck bei $153\text{--}155^\circ$, davon die Hauptmenge bei 154° ; unter 12 mm bei $154\text{--}156^\circ$; unter Atmosphärendruck bei 263°). Scholl und Egerer fanden den Siedepunkt — unkorrigiert — bei $147\text{--}148^\circ$ unter 14 mm und bei 253° unter gewöhnlichem Druck¹⁾.

I. $d_4^{13.1} = 1.1277$. — $d_4^{20} = 1.121$. — $n_\alpha = 1.43354$, $n_D = 1.43562$, $n_\beta = 1.44158$, $n_\gamma = 1.44638$ bei 13.1° . — $n_D^{20} = 1.4325$.

II. $d_4^{13.5} = 1.1283$. — $d_4^{20} = 1.121$ — $n_\alpha = 1.43456$, $n_D = 1.43658$, $n_\beta = 1.44257$, $n_\gamma = 1.44722$ bei 13.5° . — $n_D^{20} = 1.4337$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$ „O ₄ “	62.29	62.59	0.97	1.57
Gef. { I	63.25	63.51	1.02	1.65
II	63.34	63.60	1.02	1.61
EM (Mittel)	+ 1.01	+ 0.97	+ 0.05	+ 0.06
EΣ (»)	+ 0.37	+ 0.35	+ 5 %	+ 4 %

Als Methan-tricarbonsäureester in Pyridin mit Acetylchlorid behandelt wurde, trat, wie nach den Erfahrungen Claisens vorauszu-sehen war, keine Umsetzung ein.

Spaltung durch Phenylhydrazin. Äquimolekulare Mengen Acetyl-methantricarbonsäureester und Phenylhydrazin löste man unter Eiskühlung in trockenem Äther und ließ das Gemisch einen Tag stehen. Es hatten sich weiße Blättchen abgeschieden, die sich durch ihren Schmelzpunkt — 123° statt 126° — und sonstige Eigenschaften als fast reines *symm.* Acetyl-phenylhydrazin erwiesen.

¹⁾ Alle Siedepunkte wurden von uns mit abgekürzten Thermometern bestimmt.

²⁾ Beiläufig sei bemerkt, daß die Autoren in der Fußnote auf S. 360 in-folge eines leicht begreiflichen Versehens den bei 127° oder 129° unter 17 mm Druck siedenden *O*-Carboxäthyl- β -oxy-crotonsäureester, der eine Zeitlang für Acetyl-methantricarbonsäureester gehalten wurde, als ein Isomeres dieses Körpers bezeichnen. In Wirklichkeit besitzt die Substanz eine Carb-oxäthylgruppe weniger und siedet daher niedriger, obwohl sie ein *O*-Ester ist.

Spaltung durch Anilin. Ein in gleicher Weise mit Anilin durchgeführter Versuch lieferte ein Produkt, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe reines Acetanilid war.

O-Carboxäthyl-β-oxy-äthyliden-malonsäurediäthylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5) : \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ (274.14).

I. Aus 10 g (1 Molgew.) Acetyl-malonsäureester und 1.15 g (1 Atomgew.) Natrium stellte man in ätherischer Lösung einen Brei des Natriumsalzes dar, ließ dazu 6 g (ber. für 1 Molgew. 5.4 g) Chlor-ameisensäure-äthylester tropfen und darauf das Gemisch unter Rückfluß sieden, wobei der Brei allmählich dünner wurde. Erst nach 10-stündigem Kochen war die Umsetzung vollendet; d. h. die alkalische Reaktion verschwunden. Man saugte vom Kochsalz ab, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Bei der dritten Destillation ging die Hauptmenge — etwa 5 g — unter 11 mm konstant bei 166° über und stellte ein schwach gelblich gefärbtes Öl dar.

0.2608 g Sbst.: 0.4982 g CO_2 , 0.1493 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. C 52.5, H 6.6.

Gef. » 52.1, » 6.4.

II. Eine Auflösung von 10 g (1 Molgew.) Acetyl-malonsäureester in 8 g (2 Molgew.) reinem Pyridin versetzte man allmählich unter Eiskühlung mit 11 g (2 Molgew.) Chlor-ameisensäureester. Während bei Anwendung von beispielsweise Acetylchlorid sofort eine lebhafte Reaktion stattfindet, war hier äußerlich zunächst nichts von einer Umsetzung zu bemerken, doch war nach einem Tage das Gemisch zu einem dicken Brei von salzsaurem Pyridin in einer braunroten Flüssigkeit erstarrt. Man filtrierte, wusch mit Äther nach und destillierte unter vermindertem Druck. Das anfangs orangerot übergehende Öl wurde nach mehrfacher Rektifikation farblos und siedete, ähnlich wie das auf andere Weise gewonnene Präparat, unter 12 mm Druck bei 166°. Auch die Ausbeute an reinem Produkt war ungefähr dieselbe.

Die Übereinstimmung der Konstanten beider Präparate geht weiter aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

I. $d_4^{15.1} = 1.1322$. — $d_4^{20} = 1.127$. — $n_a = 1.44787$, $n_D = 1.45059$, $n_\beta = 1.45802$, $n_\gamma = 1.46436$ bei 15.1°. — $n_D^{20} = 1.4484$.

II. $d_4^{13.4} = 1.1330$. — $d_4^{20} = 1.126$. — $n_a = 1.44821$, $n_D = 1.45084$, $n_\beta = 1.45835$, $n_\gamma = 1.46441$ bei 13.4°. — $n_D^{20} = 1.4479$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_4 \cdot O_2''$	63.43	63.75	1.07	1.71
Gef. { I	64.80	65.14	1.27	2.06
II	64.80	65.13	1.27	2.02
EM (Mittel)	+ 1.37	+ 1.39	+ 0.20	+ 0.33
E \mathcal{Z} (»)	+ 0.50	+ 0.51	+ 19 %	+ 19 %

Oxal-methantricarbonsäure-tetraäthylester,
 $CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ (332.16).

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man sich an die von Scholl und Egerer (S. 365) gegebene Anweisung hält und für möglichste Trockenheit der Materialien sorgt; auch darf das verwendete Äthylloxalylchlorid keine freie Salzsäure enthalten. Wir leiteten daher durch das Chlorid $\frac{1}{2}$ Stunde trockne Luft und destillierten es unmittelbar vor dem Gebrauch noch einmal über. Das als Verdünnungsmittel erforderliche Benzol wurde über Natrium getrocknet.

Unser Präparat war schwach gelblich gefärbt und ging bei der zweiten Destillation unter 23 mm bei 203° über; bei der dritten unter demselben Druck bei $201-202^\circ$. Bei jeder neuen Destillation gingen jedoch 3—4 Tropfen erheblich tiefer über, die vermutlich Methantri- oder -tetracarbonsäureester darstellten. Das Oxalylderivat scheint also auch im Vakuum bei der Destillation eine geringe Zersetzung zu erleiden. Scholl und Egerer fanden $Sdp_{.11} = 189-190^\circ$ und $Sdp_{.13} = 191-192^\circ$, was mit unseren Beobachtungen ziemlich übereinstimmt.

Gegen Feuchtigkeit ist der Ester sehr empfindlich, denn schon beim Stehen an der Luft scheidet er bald reichlich Oxalsäure ab.

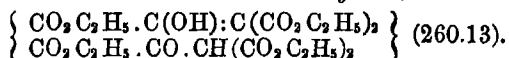
Der Körper wurde nach der vorletzten (Ia) und nach der letzten (Ib) Destillation optisch untersucht.

Ia. $d_4^{15.25} = 1.1688$; daraus $d_4^{15.35} = 1.1687$. — $d_4^{20} = 1.164$. — $n_\alpha = 1.43840$, $n_D = 1.44056$, $n_\beta = 1.44676$ bei 15.35° ¹⁾. — $n_D^{20} = 1.4385$.

Ib. $d_4^{15.45} = 1.1671$. — $d_4^{20} = 1.163$. — $n_\alpha = 1.43820$, $n_D = 1.44026$, $n_\beta = 1.44627$ bei 15.45° ¹⁾. — $n_D^{20} = 4382$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{20}O_4 \cdot O_2''$	73.13	73.48	1.14
Gef. { Ia	74.67	74.99	1.23
Ib	74.74	75.05	1.20
EM (Mittel)	+ 1.58	+ 1.54	+ 0.08
E \mathcal{Z} (»)	+ 0.48	+ 0.46	+ 7 %

¹⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

Oxal-malonsäure-triäthylester,

Vorbedingung für die Gewinnung von reinem Oxal-malonsäure-triäthylester und damit weiter auch von reinem Dioxal-malonsäure-ester ist die Herstellung der Natriumverbindung des ersten Esters in reinem Zustand. Obwohl Scholl und Egerer (S. 350) hierfür eine sehr genaue Vorschrift gegeben haben, wollte uns dies anfänglich nicht gelingen, denn statt eines weißen Pulvers erhielten wir mehr oder weniger zähe, gelbliche Massen, die bei Reinigungsversuchen gänzlich verschmierten. Erst als wir auf Rat von Hrn. Scholl besonders gereinigte Präparate von Malonsäureester und Äthylloxalylchlorid für die Synthese verwandten, glückten die Versuche, doch blieb die Ausbeute an reinem Natriumsalz schwankend und erreichte meist nicht die von jenen Chemikern erzielte.

Den größten Einfluß auf den Verlauf der Versuche hat nach unseren Beobachtungen die Beschaffenheit des Oxalsäure-äthylesterchlorids. Ein käufliches Präparat erwies sich trotz aller Reinigungsversuche als völlig untauglich. Wir haben darauf die Substanz vergleichsweise nach den beiden Verfahren dargestellt, die von Anschütz und Schönfeld¹⁾, sowie von Diels und Nawiasky²⁾ angegeben worden sind. Die erste Methode benutzten wir in der von Scholl und Egerer (S. 345) verbesserten Form, wobei wir statt Platinmohrs Bronzepulver, das uns Hr. Scholl empfahl und freundlichst zur Verfügung stellte, verwendeten. Auf beiden Wegen erhielten wir brauchbare Präparate, doch möchten wir nach unseren Erfahrungen der Dielschen Methode den Vorzug geben, die zwar umständlicher erscheint, uns aber rascher ein Produkt vom richtigen Siedepunkt und ganz frei von Phosphor lieferte.

Der freie Ester wurde aus dem Natriumsalz mit Äther und eiskalter verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und nach den Angaben von Scholl und Egerer gereinigt. Da die ölige Verbindung auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden kann, leiteten wir so lange unter vermindertem Druck trockne Luft durch die Substanz, bis zwei auf einander folgende Bestimmungen der physikalischen Konstanten keine wesentlichen Unterschiede mehr aufwiesen, der als Lösungsmittel dienende Äther also vollkommen verjagt war.

Für die Dichte der Verbindung fanden wir im Mittel den Wert $d_4^{20} = 1.153$, während nach Scholl und Egerer $d_4^{17} = 1.1147$, also $d_4^{20} = 1.112$ sein soll. Hier liegt irgendein Versehen der Autoren

¹⁾ A. 254, 20, 27 [1889]. ²⁾ B. 37, 3678 [1904].

vor, denn ein von Hrn. Scholl übersandtes Originalpräparat besaß das spezifische Gewicht $d_4^{17.5} = 1.1524$ oder $d_4^{20} = 1.150$, stimmte also mit unserer Probe überein.

Aber auch der somit festgestellte höhere Wert erschien anfänglich noch zu klein, da W. Wislicenus¹⁾ die Dichte des Oxal-essigsäure-äthylesters zu $d_4^{23.5} = 1.159$ oder $d_4^{20} = 1.163$ bestimmt hatte, und diese Beobachtung durch Brühl²⁾, der $d_4^{20} = 1.168$ fand, bestätigt worden war. Darnach sollte die Umwandlung des Essigsäurederivats in den Abkömmling der Malonsäure, d. h. der Ersatz von Wasserstoff durch Carboxäthyl, in diesem Fall von einer Verminderung des spezifischen Gewichts begleitet sein, was der allgemeinen Regel widerspricht.

Die daraufhin angestellte Untersuchung des Oxal-essigsäure-äthylesters ergab jedoch, daß jene älteren Dichtebestimmungen aus irgendwelchem Gründen erheblich zu hoch ausgefallen sind. Geprüft wurden ein von der Firma Kahlbaum bezogenes Präparat, das zuvor frisch im Vakuum rektifiziert wurde (I); ein im hiesigen Institut dargestelltes Präparat (II) und eine über das Kupfersalz gereinigte Probe, die Hr. W. Wislicenus uns gütigst zur Verfügung stellte (III). Aus den Beobachtungen berechnen sich für d_4^{20} folgende Werte:

I. 1.130. II. 1.130. III. 1.132.

Die Dichten der beiden Ester stehen darnach im richtigen Verhältnis zu einander, und es lag kein Grund mehr vor, an der Reinheit des von uns erhaltenen Oxal-malonsäure-triäthylesters zu zweifeln.

Von den folgenden beiden Bestimmungsreihen wurde die zweite erhalten, nachdem durch das Präparat nochmals längere Zeit Luft durchgeleitet worden war. Die theoretischen Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion sind für die Keto- und die Enol-Form berechnet, die Exaltationen jedoch nur für die letztere.

Ia. $d_4^{16.1} = 1.1599$. — $d_4^{20} = 1.156$. — $n_a = 1.44666$, $n_D = 1.44955$, $n_\beta = 1.45742$, $n_\gamma = 1.46432$ bei 16.1° . — $n_D^{20} = 1.4478$.

Ib. $d_4^{15.2} = 1.1546$. — $d_4^{20} = 1.150$. — $n_a = 1.44514$, $n_D = 1.44794$, $n_\beta = 1.45562$, $n_\gamma = 1.46229$ bei 15.2° . — $n_D^{20} = 1.4458$.

¹⁾ A. 246, 318 [1888]. ²⁾ J. pr. [2] 50, 140 [1894].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_3(O_2)$	57.70	57.97	0.90	1.46
» » $C_{11}H_{16}O_3(O_2)$ ^{II}	58.71	59.02	0.99	1.59
Gef. { Ia	59.88	60.22	1.25	2.04
{ Ib	59.98	60.32	1.22	1.99
EM (Mittel)	+ 1.22	+ 1.25	+ 0.25	+ 0.43
EΣ (»)	+ 0.47	+ 0.48	+ 25 %	+ 27 %

Drei Brom-Titrationen in stark gekühltem Alkohol lieferten folgende Werte:

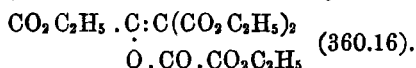
I.	0.8028 g	Sbst. verbrauchten	13.8 ccm	$\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat
II.	0.2537	» »	12.0	»
III.	0.1577	» »	7.2	»

Prozente Enol; I. 59.3; II. 61.5; III. 59.3.

Spaltung durch Phenylhydrazin. Durch überschüssiges Phenylhydrazin haben bereits Scholl und Egerer den Oxalsäurerest aus dem Ester in Form des Phenylhydrazids vom Oxalsäure-monoäthylester abgespalten. Dasselbe geschieht, wie wir feststellten, wenn man äquimolekulare Mengen beider Substanzen in verdünnter eiskalter ätherischer Lösung zusammenbringt.

Äthoxalyl-β-oxyl-äthylen-tricarbonensäure-triäthylester

(»Dioxal-malonsäure-tetraäthylester«),



Wir haben zwei Präparate des Körpers untersucht.

Das erste stellten wir genau nach der Vorschrift von Scholl und Egerer (S. 354) dar, indem wir reinen Natrium-oxal-malonsäuretriäthylester, der in wasserfreiem Äther aufgeschlämmt war, bei 0° mit der äquimolekularen Menge Oxaläthylestersäurechlorid behandelten, aus dem Filtrat den Äther in gelinder Wärme absaugten, das im Rückstand verbliebene Säurechlorid durch zweifaches Schütteln mit viel Wasser zerstörten und schließlich das so gewonnene Reaktionsprodukt mit Chlorcalcium trockneten und einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure stehen ließen.

Da aber bei dieser Arbeitsweise ein beträchtlicher Teil des empfindlichen »Dioxal-malonesters« zersetzt wird, wandten wir bei einem zweiten Versuch das Natriumsalz des Oxal-malonesters im Überschuß an, so daß alles Oxalesterchlorid verbraucht wurde und die vom Kochsalz und Natriumsalz abfiltrierte Flüssigkeit nur noch vom Äther befreit zu werden brauchte. Die Ausbeute war erheblich besser und

das Präparat völlig rein, wie eine quantitative Bestimmung des beim Erhitzen abgespaltenen Kohlenoxyds ergab.

0.4419 g Sbst.: 32.3 ccm CO (19°, 756 mm).

C₁₅H₂₀O₁₀. Ber. CO (1 Mol.) 7.8. Gef. CO 8.3.

In ihren Konstanten stimmten beide Proben gut überein.

I. $d_4^{14.7} = 1.1900$. — $d_4^{20} = 1.185$. — $n_\alpha = 1.45397$, $n_D = 1.45679$, $n_\beta = 1.46467$ bei 14.7°). — $n_D^{20} = 1.4544$.

II. $d_4^{14.9} = 1.1926$. — $d_4^{20} = 1.187$. — $n_\alpha = 1.45378$, $n_D = 1.45665$, $n_\beta = 1.46452$, $n_\gamma = 1.47138$ bei 14.9°. — $n_D^{20} = 1.4546$.

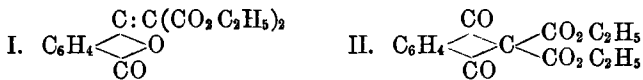
	M _α	M _D	M _β -M _α	M _γ -M _α
Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O ₁₀ (CO) =	78.87	79.27	1.31	2.11
Gef. { I.	81.95	82.39	1.67	—
II.	81.75	82.19	1.66	2.72
EM (Mittel)	+ 2.98	+ 3.02	+ 0.35	+ 0.61
E _Σ (»)	+ 0.83	+ 0.84	+ 27%	+ 29%

Marburg, Chemisches Institut.

116. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg: Über die Konstitution des Phthalyl- und Succinyl-malonsäureesters.

(Eingegangen am 26. März 1918.)

J. Wislicenus, der Entdecker des Phthalyl-malonesters, hat aus seiner eingehenden Untersuchung²⁾ dieses Körpers den Schluß gezogen, daß ihm die unsymmetrische Formel I zu erteilen sei. Diese Auffassung ist nicht unbestritten geblieben; insbesondere hat sich Scheiber³⁾ bemüht, den Nachweis zu führen, daß dieses Symbol durch die symmetrische Formel II zu ersetzen sei. Eine dritte Kon-



stitutionsmöglichkeit, die Scheiber daneben in Betracht zieht, soll weiter unten kurz besprochen werden.

Auf die Gründe und Gegengründe, die beide Autoren für die von ihnen vertretenen Formeln beibringen, gehen wir nicht ein, da ihre kritische Erörterung viel Raum beanspruchen und doch zu keinem

¹⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

²⁾ A. 242, 23 [1887].

³⁾ A. 389, 121 [1912].