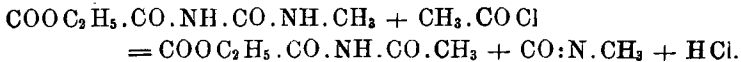


## 56. Robert Behrend: Über die Konstitution der Methyl-oxalursäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

Von den beiden möglichen Methyl-oxalursäuren  $\text{COOH.CO.NH.CO.NH.CH}_3$  und  $\text{COOH.CO.N(CH}_3\text{).CO.NH}_2$  ist bisher nur eine bekannt. Die Versuche von Henkel<sup>1)</sup>, die Konstitution derselben aufzuklären, blieben erfolglos, ebenso führte eine ganze Reihe weiterer, später zu beschreibender Versuche nicht zum Ziele. Schließlich gelang es, die Frage durch Acetolyse des Esters der Säure mittels Acetylchlorids zugunsten der symmetrischen Formel zu lösen. Dabei entsteht nämlich neben viel Methyl-parabansäure und wenig Acetyl-methyl-parabansäure in allerdings geringer Menge Acet-oxamäthan, welches aber durch Krystallmessung, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat sicher gekennzeichnet werden konnte. Wahrscheinlich bildet sich als Nebenprodukt Methyl-isocyanat, welches aber durch gleichzeitig auftretenden Alkohol vielleicht in Methyl-urethan übergeführt oder in anderer Weise verändert wird:



Der Ester der asymmetrischen Säure hätte unter diesen Bedingungen Methyl-acetoxamäthan liefern müssen.

Methyl-oxalursäureester wurde durch Erhitzen von methyl-oxalursäurem Silber mit Jodäthyl in Benzollösung, Abdestillieren des Benzols, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Alkohol in langen, flachen bei 144—146° schmelzenden Prismen erhalten.

1.044 g des Esters wurden mit 3 ccm Acetylchlorid 2 Stunden im Rohre auf 120—130° erhitzt. Das Acetylchlorid wurde im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform behandelt und der ungelöste Teil A mit Chloroform gewaschen.

Der Rückstand A gab, aus Alkohol umkrystallisiert, 0.18 g zwischen 130° und 146° schmelzender Krystalle  $A_1$ , bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0.02 g glitzernder Blättchen,  $A_1\alpha$ , von Methyl acetyl-parabansäure vom Schmp. 181—183°. Der Körper wurde durch seine Eigenschaften und den unverändert gefundenen Schmelzpunkt der Mischung mit einem bei 181—183° schmelzenden Vergleichspräparat von Methyl-acetyl-parabansäure, welche durch Acety-

<sup>1)</sup> A. 378, 170.

lierung von Methyl-parabansäure mittels Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht erhältlich ist, gekennzeichnet.

Das Filtrat von  $A_1 \alpha$  gab beim Verdunsten 0.14 g Prismen vom Schmp. 141—148°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 0.08 g Prismen von Methyl-parabansäure, die bei 150—152° schmolzen und mit einem bei 151—152° schmelzenden Vergleichspräparat ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Das Filtrat von  $A_1$  hinterließ beim Verdunsten 0.35 g Methyl-parabansäure in prismatischen, bei 146—149° schmelzenden Krystallen, die aus Wasser umkrystallisiert, 0.25 g vom Schmp. 150—152° lieferten.

Die Chloroformlösung wurde abdestilliert, der Rückstand, 0.43 g, zweimal mit je 20 ccm Petroläther ausgekocht. Dabei blieben 0.24 g von Sirup durchsetzte Krystalle zurück, von denen nur 0.02 g als reine Methyl-parabansäure vom Schmp. 151—152° gewonnen werden konnten.

Die Petrolätherlösungen schieden beim Erkalten einen Sirup ab, der mit Ammoniak nur Spuren von Oxamid gab, während Acetoxamäthan sofort Oxamid liefert.

Die vom Sirup abgegossenen Lösungen wurden im Exsiccator neben Schwefelsäure und Paraffin verdunstet. Als Rückstand hinterblieben 0.035 g von Sirup durchsetzte Krystalle von der Form des Acet-oxamäthans. Durch Absaugen auf einem Tonteller wurden 0.005 g bei 50—51.5° schmelzende Krystalle gewonnen. Das Gemisch mit Acetoxamäthan, das durch Acetylierung von Oxamäthan mittels Essigsäure-anhydrids oder Acetylchlorids erhalten wurde und bei 53.5—54.5° schmolz, zeigte den Schmp. 52—53.5°. Nach nochmaligem Behandeln der Krystalle mit etwas Äther auf dem Tonteller stieg der Schmelzpunkt auf 52—54.5°.

Ein zweiter Versuch der Acetolyse des Methyl-oxalursäureesters hatte ein ganz ähnliches Ergebnis.

Der Körper krystallisierte aus Äther in schönen rhombischen Blättchen, deren Winkel zu 53° und 127.5° gemessen wurden. Acet-oxamäthan zeigte die gleiche Krystallform: gemessene Winkel 53° und 127°. Die Richtung kleinster optischer Elastizität lag in beiden Fällen parallel zu einer der Kanten. Sehr häufig wurden in beiden Fällen schwalbenschwanzförmige Zwillinge nach einer der Kanten beobachtet, wie sie beim Gips auftreten. Gemessener Winkel der nicht zusammenfallenden Kanten 107°, beim Acet-oxamäthan 106°.

Die Richtungen kleinster optischer Elastizität lagen meist in beiden Hälften des Zwillings parallel zu den zusammenfallenden Kanten,

zuweilen aber auch zu den nicht zusammenfallenden, so daß sie einen Winkel von  $106^\circ$  mit einander bildeten.

An der Identität der Körper ist hiernach wohl nicht zu zweifeln.

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover, 21. Dezember 1918.

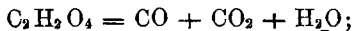
### 57. Hugo Krause:

#### Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure.

(Eingegangen am 11. Dezember 1918.)

Wenn auch in den bekannten gewichts- und maßanalytischen Bestimmungsmethoden der Oxalsäure Verfahren vorliegen, die sowohl hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit wie auch der Einfachheit in der Ausführung allen praktischen Anforderungen genügen, so dürfte die nachstehend beschriebene Methode doch in vielen Fällen mit Vorteil angewandt werden können, insbesondere dann, wenn es sich um die Wertbestimmung handelsüblicher Oxalsäure und ihrer Salze handelt. Ohne den anderen Arbeitsweisen an Genauigkeit merklich nachzustehen, liefert die neue, im Gegensatz zu der ziemlich zeitraubenden gravimetrischen, die Analysenresultate meist schon innerhalb einer Stunde; man ist unabhängig von Normlösungen und die erforderliche Apparatur sehr einfach. Endlich ist die Bestimmung in der Regel ohne weiteres ausführbar auch bei Gegenwart irgend welcher anderen anorganischen oder organischen Säuren, von einer einzigen Ausnahme abgesehen. Notwendig ist jedoch, daß die zu untersuchende Substanz in fester Form vorliegt bzw. durch Eindampfen, das jedoch bis zur staubigen Trockne weder zu geschehen braucht, noch erfolgen darf, sich von größeren Mengen Wassers befreien läßt.

Die Methode ist eine gasvolumetrische; sie beruht auf der Überführung der Oxalsäure in Kohlenoxyd nach der bekannten Gleichung



diese Zerlegung wird aber hier nicht etwa durch konzentrierte Schwefelsäure, sondern durch Essigsäure-anhydrid bewirkt. Daß dieses in ähnlicher Weise wirkt wie Schwefelsäure, ist in der Literatur bisher anscheinend nirgends ausdrücklich angegeben, kann aber nicht weiter überraschen; bemerkenswert ist jedoch die außerordentliche Leichtigkeit dieser durch das Anhydrid bewirkten Zerlegung und der völlig quantitative Verlauf der Reaktion. Die Zersetzung der Oxalsäure durch das Anhydrid (auf 1 Teil Oxalsäure wurden etwa