

Studien über den Desoxaläther

von

Anton Steyrer und Walther Seng.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1896.)

C. Löwig, der erste, welcher sich mit unserem Gegenstande beschäftigte, fand unter den Einwirkungsproducten von Natrium auf Oxaläther nebst anderen Körpern charakteristische Krystalle, welchen die empirische Formel $C_{11}H_{14}O_8$ ¹ zukommt, und welche sich als der neutrale Äther einer dreibasischen Säure, $C_5H_6O_8$, der Desoxalsäure herausstellten. Diesen Triäthyläther sowohl, als auch die freie Säure und mehrere ihrer Salze untersuchte C. Löwig.

Nach ihm stellte H. Brunner² die Ansicht auf, dass die Krystalle der Äther einer Säure $C_6H_8O_9$ seien.

Den Zweifel hierüber beseitigte J. Klein,³ welcher durch seine Untersuchungen die Ansicht Löwig's bestätigte und in dem Desoxaläther mit Sicherheit zwei Hydroxylgruppen nachwies, während Brunner deren drei annahm.

Die Constitution erklärte Klein aus der Zersetzung der Desoxalsäure in Kohlensäure und Traubensäure; der einzige Zweifel an letzterer gründet sich darauf, dass die aus Desoxalsäure erhaltene Traubensäure eine andere Krystallform zeigt, als die gewöhnliche Traubensäure.⁴ Doch vermuthet Jung-

¹ J. pr. 1861; B. 83 u. 84 und Jahrb. der schles. Naturf.-Ges., I, 104—123 u. II, 177—188.

² B. 1870, 3, 974.

³ J. pr. 128, 146.

⁴ L. c.

fleisch,¹ dass diese veränderte Krystallgestalt von einem Gehalt an inactiver Weinsäure herrühre. Zu ganz analogen Resultaten wie Löwig gelangte Gerdemann² bei der Behandlung von Oxalamyläther mit Natriumamalgam.

Einer Aufforderung unseres verehrten Lehrers, des Hofrath Prof. Ad. Lieben folgend, unterzogen wir die Darstellung und Eigenschaften des Desoxaläthers, sowie die bei seiner Bildung entstehenden Nebenproducte einem eingehenden Studium.

Darstellung des Desoxaläthers.

Bei der Bereitung von Oxaläther folgten wir nach mannigfachen Versuchen mit anderen Methoden dem von Wislicenus³ angegebenen Verfahren, mit einer kleinen Änderung.

In ein auf 100° erhitztes Gemenge von 3 Theilen entwässerter Oxalsäure und 2 Theilen absolutem Alkohol wird der Dampf von 2 weiteren Theilen Alkohol eingeleitet und das Gemisch destillirt.

Statt die zwischen 130—180° abdestillirte Function mit 4—5 Theilen Wasser zu waschen (Klein), entfernten wir den Ameisenäther und die Hauptmenge des Alkohols durch Schütteln mit nur kleinen Mengen Wasser und trockneten vor dem weiteren Destilliren mit Chlorcalcium; andere Entwässerungsmittel wurden zwar versucht, haben sich aber weniger gut bewährt.

Dadurch vermieden wir die Gefahr einer Verseifung und erhielten aus 1000 g entwässerter Oxalsäure bis 1043 g Oxaläther, somit 64·2% der berechneten Menge.

Das Natriumamalgam wurde durch Einwerfen von Natrium in Quecksilber, welches in einer mit einem Trichter überdeckten Schale enthalten war, dargestellt, noch flüssig abgegossen, wodurch die Schlacken in der Schale zurückbleiben, und von dem noch flüssigen Amalgam eine Probe zur Bestimmung des Natriumgehaltes genommen.

Bevor wir auf die Darstellung des Desoxaläthers nach Löwig eingehen, wollen wir noch einige Versuche anführen

¹ B. 6, 570.

² Z. 1865, 1, S. 80.

³ Fittig, Chemie, 11. Aufl., S. 253.

welche wir in der Absicht anstellten, etwaige Zwischenstufen zwischen dem Oxal- und Desoxaläther zu erhalten.

Durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxaläther, von Natriumamalgam auf feuchte ätherische Oxalätherlösungen und auf alkoholische Oxalätherlösung erhielten wir keinen Desoxaläther.

Extrahirt man die Reactionsproducte von Natriumamalgam auf Oxaläther mit vollkommen wasserfreiem Äther, so erhält man im Äther gelöst eine äusserst schwer zu reinigende Substanz, welche schon beim theilweisen Eindampfen des Äthers, zumal aber beim Filtriren eine zähe, honiggelbe Masse bildet.

Vollkommen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet bildet sie eine gelbe, zerreibliche Masse, welche an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und dann einen dicken, klebrigen Syrup bildet.

Die trockene Verbindung enthält circa 32% C, 3·5% H und 15·5% Na. In der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, löst sie sich, scheidet unter Kohlensäureentwicklung ein Öl ab, welches schwerer als Wasser ist und durch seinen Siedepunkt bei 186° und eine Elementaranalyse als Oxaläther erkannt wurde; die wässrige Lösung enthielt Alkohol; dagegen war kein Desoxaläther nachweisbar. Das Studium dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

Weder Löwig, noch die anderen Autoren, welche sich mit dem Desoxaläther beschäftigt haben, geben an, in welcher Menge sie denselben aus Oxaläther erhielten.

Als wir nach Löwig's Angaben, in der Voraussetzung, dass er ein breiiges, d. i. circa 1½%iges Na-Amalgam verwendet habe, arbeiteten, erhielten wir aus 80 g Oxaläther zwischen 2 und 3 g Desoxaläther.

In zwei Reihen von Versuchen wurden durch Veränderung der Versuchstemperatur und des gegenseitigen Mengenverhältnisses zwischen Oxaläther und Natrium die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Desoxaläthers ermittelt.

Die Versuchstemperatur wurde von -17° bis $+20^{\circ}$ variirt und das Schütteln so lange fortgesetzt, als die Masse noch flüssig war.

Bei -17° trat keine Reaction ein.

» -2° erhielten wir 2 g Desoxaläther.

» $+5^{\circ}$ » » $2\frac{1}{2}$ g »

» $+10^{\circ}$ » » $2\frac{1}{2}$ g »

Zwischen 10° und 20° war kein Unterschied in der Ausbeute zu bemerken.

Wurde ohne Kühlung geschüttelt, so entwickelten sich grosse Quantitäten Kohlensäure, es trat Braunfärbung und heftige Erwärmung ein, und in demselben Maasse erhielt man weniger und unreinen Desoxaläther.

Löwig gibt an, dass er gleiche Volumtheile eines 3 bis 4% Natrium enthaltenden, d. i. breiigen Amalgams und Oxaläther geschüttelt, und dass er mit einer einzigen Ausnahme nie unveränderten Oxaläther im ätherischen Rückstande am Schlusse der Operation gefunden habe.

Wie viel Natrium er angewendet hat, ist danach schwer zu entscheiden, da die Angaben »3—4% iges Amalgam« und »breiig« sich widersprechen. Dem Amalgam ertheilt nämlich ein Gehalt von $2\frac{1}{2}\%$ schon so grosse Festigkeit, dass es sich nicht in der Schale zerdrücken lässt. Andererseits spricht die Angabe, dass er keinen Oxaläther im Rückstande gefunden dafür, dass er doch Amalgam von mehr als $1\frac{1}{2}\%$ Natrium angewendet hat.

Lässt man ein Atom Natrium auf ein Molekül Oxaläther einwirken (d. i. gleiche Volume von Oxaläther und von $1\frac{1}{2}\%$ igem Natriumamalgam), so erhält man im ätherischen Auszug der Reactionsproducte eine beträchtliche Menge unveränderten Oxaläther. Aus 80 g Oxaläther erhielten wir 2— $2\frac{1}{2}$ g Desoxaläther.

Bei vier Atomen Natrium auf drei Moleküle Oxaläther waren, mit Ausnahme einer Bereitung, noch kleine Mengen Oxaläther nachzuweisen; aus 80 g Oxaläther erhielten wir bis 4 g Desoxaläther.

Um die grösste Menge Natrium zu ermitteln, welche bei diesem Verfahren in Reaction treten kann, versetzten wir 34 g Oxaläther mit 16.24 g Natrium in Form eines $1\frac{1}{2}\%$ igen Amalgams.

Die Reactionsproducte wurden mit trockenem Äther extrahirt, der kleine Theil Äther, welcher vom Amalgam durch Abgiessen nicht zu trennen war, an der Pumpe verdampft und die ganze Masse mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der entstandene Wasserstoff wurde mit Ätzkali von Kohlensäure befreit und gemessen.

Auf 0° und 760 mm reducirt 3790 cm^3 entsprechend $7\cdot08\text{ Na}$
 Gesamtmenge $16\cdot24$
 in Reaction getreten $9\cdot16$

Ungefähr fünf Atome Natrium hatten auf drei Moleküle Oxaläther eingewirkt; es war kein unveränderter Oxaläther nachzuweisen.

Dieses Verhältniss wurde auf Grund dieses und der früher erwähnten Versuche fortan angewendet.

Um den Oxaläther mit dem Natriumamalgam in innige Berührung zu bringen, ist es nöthig, das Gemenge kräftig durchzuschütteln, bis eine homogene graue Masse entsteht. Nach 3—4 Minuten ist dies erreicht, und nun liessen wir die Schüttelflasche unter fliessendem Wasser von 10° zur Vermeidung von Erwärmung eine Viertelstunde stehen. Nach dieser Zeit ist die Masse zähflüssig und wird in kurzer Zeit bei fortgesetztem Schütteln salbenartig und so zähe, dass durch weiteres Schütteln keine innigere Mengung erzielt werden kann.

Auch jetzt muss man noch unter Kühlung auf $10\text{—}15^{\circ}$ länger als eine Stunde die Masse stehen lassen, da oft noch nach dieser Zeit eine eintretende Erwärmung anzeigt, dass die Reaction noch nicht beendet sei.

Nach $1\text{—}1\frac{1}{2}$ Stunden wird die jetzt feste, sehr zähe Masse mit dem drei- bis vierfachen Volumen feuchten Äthers überschichtet und in demselben durch Umrühren mit einem Glasstabe vertheilt.

Während man die Masse absetzen lässt, darf der Stöpsel der Schüttelflasche nicht geschlossen werden; der trübe ätherische Auszug wird in einen Scheidetrichter abgegossen, der Rückstand noch zweimal mit Äther extrahirt.

Nachdem die letzte Ätherschichte abgegossen, versetzten wir den Rückstand nicht, wie Löwig, mit Wasser, sondern

mit verdünnter Schwefelsäure; durch den Wasserzusatz bildet sich nämlich aus dem überschüssigen Natrium Ätznatron, welches den Desoxaläther in desoxalsaures Natron und Alkohol umsetzt und so der Gewinnung entzieht.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure — dieselbe enthielt 49 g Schwefelsäure in 1000 cm^3 — schied sich eine schmierige, zähe, graue Masse aus, während eine schmale Ätherschichte sich klar absetzte; dieselbe wurde mit den früheren ätherischen Auszügen vereinigt und die Gesamtmenge mit verdünnter Schwefelsäure in immer neuen kleinen Partien successive so lange versetzt, als sich schmierige Massen abschieden und die Schwefelsäure sich noch gelb färbte.

Die ätherische Lösung wurde von den suspendirten Wasser- und Quecksilbertheilchen durch Filtration, von den letzten Theilen an gelöstem Alkohol und Wasser durch 24 stündiges Stehen über Chlorcalcium befreit.

Vereinigt man den ursprünglichen Rückstand, die durch Wasser ausfallenden Schmierer und die Waschwässer, so erhält man drei Schichten.

Die unterste Schichte besteht aus Quecksilber, die mittlere aus einer grauen Masse, welche die schwer löslichen Salze und feinvertheiltes Quecksilber enthält;

die oberste Schichte besteht aus einer klaren, gelben Lösung der leichter löslichen Salze.

Behandelt man die schwer löslichen Salze am Filter längere Zeit hindurch mit grösseren Quantitäten Wasser, so lösen sie sich bis auf einen feinen Beschlag metallischen Quecksilbers vollständig.

Die Untersuchung aller bei dieser Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entstehende Producte zerfällt mithin in zwei Theile:

A. Untersuchung der in Wasser löslichen Körper.

B. Untersuchung der ätherischen Lösung.

A. Untersuchung der wässerigen Lösung.

Löwig vermuthete in derselben zwei Natronsalze, von denen eines oxalsaures Natron sei; ausserdem fand er hier einen Körper, der süß schmeckt, mit Hefe in Alkohol und

Kohlensäure zerfällt und Kupfersalze ähnlich wie Trauben- oder Fruchtzucker reducirt.

Von den späteren Autoren erwähnt Brunner, er habe keinen Zucker finden können.

Wurde die gelb gefärbte, beinahe neutral reagirende wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, so schied sich ein gelblich gefärbtes Salz in zusammenhängenden Krusten aus; dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt; der entstandene Krystallbrei stellte nach dem Waschen mit Alkohol eine reine weisse Salzmasse dar.

1·2264 g, im Luftbad bei 100° getrocknet, gaben 0·9135 g Na_2CO_3 .

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für oxalsaures Natrium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Gefunden
Na	35·4	32·46

Alle hier in Frage kommenden Salze enthalten weniger als 30% Natrium, mit alleiniger Ausnahme des wasserfreien, neutralen, oxalsauren Natrons, daher vermutheten wir in diesem schwer löslichen Salz grösstentheils oxalsaures Natron. Auf Zusatz von Chlorcalcium fiel ein in Essigsäure unlösliches Salz aus. Versuche, durch weiteres Umkrystallisiren das Salz zu reinigen, hatten keinen Erfolg, dagegen gelang es uns, wie die später (S. 607) angeführten Versuche zeigen, aus diesem Salze durch Schwefelsäure reine Oxalsäure darzustellen.

Um in der von den Krystallkrusten des oxalsauren Natrons abgegossenen Lösung den von Löwig angenommenen Zucker zu finden, wurde dieselbe auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der braune krystallinische Rückstand mit Alkohol von ungefähr 50% längere Zeit digerirt.

Nachdem von dem in Alkohol unlöslichen Rückstand abfiltrirt war, wurde das Filtrat eindampft, der Abdampfückstand neuerdings mit Alkohol extrahirt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis ein mit nur wenigen krystallinischen Körnchen durchsetzter Syrup zurückblieb.

Derselbe besass einen Geruch nach gebranntem Zucker, reagirte sauer und reducirte Kupfersalze sehr stark. Mit diesem Syrup wurden nun die Gährungsproben angestellt.

Die hiezu verwendete Hefe wurde stets vorher auf ihre Gährungsfähigkeit geprüft, indem eine gewogene Menge Traubenzucker mit Hefe und Hefeauszug bei 30° angesetzt, und nur solche Hefe verwendet wurde, bei welcher ein der angewendeten Zuckermenge entsprechendes Kohlensäurevolumen gemessen wurde.

Zu den Gährungsversuchen versetzten wir ungefähr 0.5 g des in Wasser leicht löslichen Syrups in einem kleinen Kölbchen mit Hefeauszug und Hefe. Ein Gasentbindungsrohr führte aus dem luftfrei gefüllten Kolben in einen mit Quecksilber gefüllten Recipienten.

Ausserdem wurde stets ein Controlversuch für die aus einem gleichen Quantum Hefe mit Hefeauszug sich entwickelnde Kohlensäure angestellt. Selbst nach mehrtägigem Stehen bei circa 30° konnten wir keine Kohlensäureentwicklung beobachten.

Um selbst kleinste Mengen von Kohlensäure, die durch Absorption in grösseren Flüssigkeitsmengen sich der Beobachtung entziehen können, nachzuweisen, liessen wir später das Gemisch von Syrup, Hefeauszug und Hefe über Quecksilber in einer Messröhre aufsteigen, konnten aber auch in dieser Anordnung keine Kohlensäureentwicklung beobachten.

Im Zweifel darüber, ob der vorliegende Syrup überhaupt Zucker enthalte, versetzten wir denselben mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat, und liessen das Gemenge zwei Stunden auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten schied sich ein Öltropfen aus, der bald erstarrte, in Alkohol löslich war und aus dieser Lösung durch Wasser als gelber krystallinischer Niederschlag ausgefällt wurde. Schmelzpunkt 126°.

Diesen Schmelzpunkt gibt keines der bekannten Osazone. Leider war zu wenig Substanz für eine Elementaranalyse vorhanden, dagegen stimmt ihr Schmelzpunkt vollkommen mit dem eines Productes überein, welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Desoxaläther erhalten und später S. 630 beschrieben wird.

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass noch ein anderer Körper im Syrup vorliege, welcher die Gährung des Zuckers verhinderte, schlugen wir noch einen anderen Weg zu seiner Reindarstellung ein.

Die Schüttelwässer der ätherischen Desoxalätherlösung wurden sofort mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; hiebei fand eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung statt, wie sich durch Einleiten des entwickelten Gases in Barytwasser ergab. Es wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde, und die Flüssigkeit stark sauer reagirte.

Nun schüttelten wir dieselbe sechs- bis siebenmal mit Äther aus.

Aus diesem extrahirten wir die in Wasser löslichen organischen Säuren durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser.

Sowohl Äther als Wasser wurden abgedampft. Der Rückstand des ersteren ergab eine geringe Menge einer gelben, syrupösen, mit krystallinischen Körnern durchsetzten Flüssigkeit. Auf weitere Trennung derselben musste wegen zu geringen Mengen verzichtet werden, doch deutete eine starke Rothfärbung auf Ammoniakzusatz auf das Vorhandensein von Desoxaläther oder seiner Zersetzungsproducte.

Das Schüttelwasser schied beim Einengen am Wasserbade grosse prismatische Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Das mit reinem Natriumcarbonat dargestellte Natronsalz dieser Säure erwies sich bei der Elementaranalyse als neutrales oxalsaures Natron.

0·3701 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·1936 g CO₂ und 0·0008 g H₂O.

Daher in 100 Theilen:

	Berechnet für Na ₂ C ₂ O ₄	Gefunden
C	17·896	17·97
H	0·00	0·03

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge versetzten wir mit Ammoniak, wobei ein Niederschlag ausfiel, und eine Rothfärbung eintrat.

Von ersterem wurde abfiltrirt, und das klare Filtrat eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit Essigsäure versetzt, von dem darin Unlöslichen abfiltrirt, und das Filtrat abdunsten gelassen.

Der jetzt hinterbleibende krystallinische Rückstand lieferte die Reactionen der Traubensäure.

Um zu dem Löwig'schen Zucker zu gelangen, dampften wir den von Oxalsäure, Traubensäure, Desoxaläther durch Ausschütteln mit Äther befreiten wässerigen Auszug auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein und zerrieben den krystallinischen, grösstentheils aus Natriumsulfat bestehenden Rückstand und digerirten mit 50—60%igen Alkohol. Nachdem der Alkohol abfiltrirt und eingedampft war, blieb nur wenig einer braunen, zähflüssigen, mit krystallinischen Körnern durchsetzten Flüssigkeit zurück, bei der alle in der früher beschriebenen Weise angestellten Gährungsversuche negative Resultate ergaben.

Nach diesen Versuchen ist die Bildung eines gährungsfähigen Zuckers wohl als ausgeschlossen zu betrachten.

Es ist wahrscheinlich, dass sich Löwig durch die Kohlensäure hatte täuschen lassen, welche aus dem bei der Reaction direct oder indirect gebildeten kohlen sauren Natron frei geworden sein mag.

Dass er auch Alkohol hatte nachweisen können, ist leicht erklärlich, da ja derselbe in nicht unerheblicher Menge durch Verseifung von Äthern im Laufe der Desoxalätherdarstellung entsteht.

B. Untersuchung der ätherischen Lösung.

Nachdem die Hauptmenge des Äthers abdestillirt, der Rest verdunstet ist, bleibt ein hellgelb gefärbter Syrup zurück, dessen Zusammensetzung verschieden ist, je nachdem man auf 3 Moleküle Oxaläther 3, 4 oder 5 Atome Natrium verwendet hat.

Hat man 5 Atome Natrium angewendet und die entstehenden Producte mit Schwefelsäure besetzt, so erstarrt der

ganze Syrup allerdings oft erst nach mehreren Tagen vollständig zu Desoxalätherkrystallen. Aus 80 g Oxaläther erhielten wir bis 6 g Desoxaläther, also mehr als doppelt so viel gegenüber Löwig's Verfahren. Bei dem Verhältniss 4 Atome Na zu 3 Moleküle Oxaläther bleibt nur wenig Syrup nach der vollendeten Ausscheidung der Krystalle übrig.

Dagegen bleibt eine beträchtliche Menge des Syrups flüssig, wenn man 1 Atom Natrium auf 1 Molekül Oxaläther angewendet und die entstehende Masse mit Wasser zersetzt hat.

Schon diese Beobachtung legte die Vermuthung nahe, dass Löwig's syrpförmiger Äther, den er für eine isomere Modification des krystallisirten hielt, lediglich eine Auflösung von Desoxaläther in flüssigen Verunreinigungen, insbesondere in Oxaläther sei. Um seine Zusammensetzung kennen zu lernen, destillirten wir einen von den Desoxalätherkrystallen abgegossenen Syrup, welcher bei dem Verhältniss 1 Atom Na auf 1 Molekül Oxaläther erhalten worden war.

Aus den von 36—100° übergehenden Partien konnte stets nur Äther und Alkohol getrennt werden, während nur einmal eine Spur Ameisenäther gefunden wurde. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation gelang es, eine bei 126° siedende Fraction zu isoliren.

Die wasserhelle Flüssigkeit zersetzte sich mit concentrirter, aus Natriummetall frisch bereiteter Natronlauge unter Entwicklung von Alkohol (Geruch, Mischbarkeit mit Wasser; mit Pottasche ausgesalzen: Siedepunkt 78°, brennbar, Jodoformreaction); die Lösung entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bedeutende Mengen eines Gases, welches in Barytwasser einen Niederschlag bildete, der sich auf Säurezusatz unter Aufbrausen löste.

Somit ist die Bildung von Kohlensäureäther als Nebenproduct bei der Bereitung von Desoxaläther festgestellt.

Die Destillation des Syrups wurde im Vacuum fortgesetzt, da unter gewöhnlichem Druck der Desoxaläther, wie Löwig angibt, nicht destillirbar ist.

Bei 60—70° ging unter 2 mm Druck eine Flüssigkeit über, die unter gewöhnlichem Druck bei 185° siedete und

mit Ammoniak Oxamid gab, mithin als Oxaläther identificirt war.

Der Kolbenrückstand erstarrte vollständig zu Desoxalätherkrystallen.

Der sogenannte isomere syrupförmige Desoxaläther ist also mit Kohlensäureäther und Oxaläther verunreinigter krystallisirbarer Desoxaläther.

Reinigung des Desoxaläthers.

Löwig hat in der Voraussetzung, dass Desoxaläther in wässriger Lösung sehr beständig sei, denselben meist aus heissem Wasser oder aus Weingeist umkrystallisirt. Er gibt an, dass die wässrige Lösung des Desoxalsäureäthers schwach sauer reagirt.

Nach vielen Versuchen fanden wir aber, dass der reine Desoxaläther sich in Wasser vollkommen neutral löst, die Lösung aber nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen saure Reaction zeigt, der Desoxaläther also verseift oder weiter zersetzt wird.

Von anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol hat sich ein Gemenge gleicher Theile Alkohol und Äther zum Umkrystallisiren am besten bewährt.

Auch durch Destillation im Vacuum gelang es uns, den Desoxaläther vollkommen rein darzustellen.

Unterwirft man nämlich, wie wir oben beschrieben, den aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstand der fractionirten Destillation, so kann man den Desoxaläther leicht von Kohlensäureäther und eventuell vorhandenen Oxaläther reinigen; bei 2 mm Druck lässt sich der krystallisirte Desoxaläther bei 156—157° destilliren; er geht als hellgrün-gelbes Öl über, welches besonders nach heftigen Erschütterungen zu weissen Krystallen von reinem Desoxaläther erstarrt.

Eigenschaften des reinen Desoxaläthers.

Sowohl in seinem physikalischen, als auch chemischen Verhalten glich der durch Destillation gereinigte Desoxaläther vollkommen dem durch Umkrystallisiren erhaltenen.

Die Krystalle sind wiederholt gemessen worden, so von L. Meyer¹ und von Schumacher.²

C. Löwig gab den Schmelzpunkt bei 85°, den Erstarrungspunkt bei 80° an.

Mehrere Reihen von Schmelzpunktbestimmungen, welche mit einem genau corrigirten Thermometer vorgenommen wurden, ergaben 78° corr. als Schmelzpunkt, gleichviel ob schnell oder langsam bis zu dieser Temperatur erhitzt wurde, und ob zerriebene Krystalle oder geschmolzene Substanz in die Capillare eingeführt wurde.

Die frisch bereitete wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral auf Lakmus.

Mit Ammoniak tritt in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, sofort aber beim Erwärmen eine gelbe Farbe auf, die besonders bei Luftzutritt bald in ein tiefes Rothviolett übergeht. Ähnliche Reactionen haben Debus³ und Böttinger⁴ bei der Glyoxylsäure, Deichsel⁵ beim Mesoxaläther beobachtet.

Brunner⁶ stellte aus Desoxaläther mit Ammoniak ebenfalls einen rothen Farbstoff dar; aber seiner Ansicht über die Zusammensetzung desselben — er lässt in seine sechsatomige dreibasische Desoxalsäure drei Amid- und eine Imidgruppe eintreten — scheint mit der Widerlegung seiner Desoxalätherformel durch Klein die letzte Stütze entzogen.

Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass der Desoxaläther durch Ammoniak in ähnlicher Weise gespalten werde wie durch Phenylhydrazin oder Hydroxylamin (siehe später), und dass die so entstandenen Zersetzungsproducte die Reaction geben.

Ist dieselbe auch kein Beweis für das Vorhandensein von Desoxaläther, so schliesst ihr Fehlen doch das Vorhandensein grösserer Mengen Desoxaläther aus, und insofern hat die Reaction einigen Werth.

¹ Pogg., 120, S. 605.

² Zeitschrift für Krystallographie, 9, S. 285.

³ A., 126, S. 141.

⁴ A., 198, S. 202.

⁵ J. pr., 93, S. 193.

⁶ B., 12, S. 542.

An der Luft scheint der Desoxaläther nicht veränderlich zu sein:

0·5982 g Desoxaläther veränderten in 20 Stunden über Schwefelsäure im Vacuum ihr Gewicht nicht.

0·2277 g Desoxaläther nahmen in 20 Stunden in feuchter Luft von 20° C. um 0·0001 g zu.

Bei 156° dreimal destillirter Desoxaläther wurde der Elementaranalyse unterworfen:

- I. 0·2431 g Substanz ergaben 0·4200 g Kohlensäure und 0·1379 g Wasser.
 II. 0·2212 g Substanz ergaben 0·3840 g Kohlensäure und 0·1269 g Wasser.
 III. 0·2986 g Substanz ergaben 0·5208 g Kohlensäure und 0·1715 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47·48	47·12	47·35	47·57
H	6·49	6·32	6·39	6·40
O	46·03			
	<hr/> 100·00			

Um die Zahl der im Desoxaläther vorhandenen Äthylgruppen direct zu bestimmen, wurden genau nach Zeisel¹ zwei Äthoxylbestimmungen vorgenommen.

0·1985 g Substanz ergaben 0·5079 g Jodsilber.

0·2772 g Substanz ergaben 0·6902 g Jodsilber.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$	Gefunden	
		I.	II.
C_2H_5	31·30	32·05	30·76
		<hr/> Mittel 31·40.	

Berechnet für $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$ (Brunner): $C_2H_5 = 28·26$

¹ Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, XCII.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Möglichkeit der Destillation im Vacuum legte eine Dampfdichtebestimmung nach Hofmann nahe; zur folgenden Tabelle bemerken wir, dass am Ende der Versuche der Druck im Hofmann'schen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur 0 *mm* war, also keine Zersetzung unter Gasentwicklung stattgefunden hatte, und dass bei den drei ersten Versuchen wieder Krystalle von Desoxaläther im Rohre sichtbar waren.

Substanz	Druck — Tension Hg	Volum des Dampfes <i>cm</i> ³	Temperatur des Dampfes	Dichte, Luft = 1	Molecular- gewicht
0·0476	20·9	440	180°	4·825	139·6
0·1165	51·7	451	180	4·875	141·1
0·0555	25·0	441	181	4·920	142·4
0·0555	29·6	448·1	205	4·318	125·0
0·0555	30·2	448·6	210·5	4·263	123·4
Für Desoxaläther C ₅ H ₈ O ₈ (C ₂ H ₅) ₃				9·584	277·4

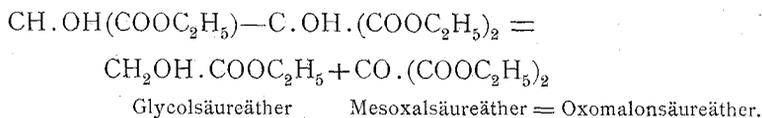
Diese Bestimmungen machen es wahrscheinlich, dass der Desoxaläther im Dampfzustande in zwei Moleküle dissociirt, die sich nachher wieder vereinigen. Dasselbe würde dann auch bei der Destillation statthaben.

Vorläufiger Versuch zur Synthese des Desoxaläthers.

Geht man von der eben erwähnten Voraussetzung aus, so scheint eine Synthese möglich, wenn es gelingt, die zwei Spaltungsproducte, in welche der Desoxaläther zerfällt, zu ermitteln und zur Vereinigung zu bringen. Nach der von Klein auf Grund seiner eigenen und Löwig's Studien angenommenen Constitution des Desoxaläthers lässt sich eine Spaltung mit einiger Wahrscheinlichkeit in einer der folgenden Weisen denken:

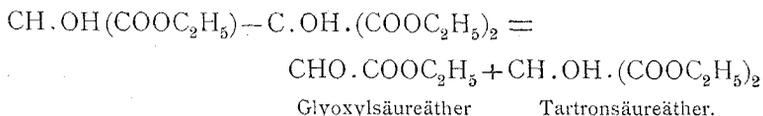
I.

Desoxaläther



II.

Desoxaläther



Beide Zerlegungen waren möglich; da aber die Darstellung von Glyoxylsäureäther bisher noch nicht gelungen ist, konnte der zweite Weg zur Synthese nicht eingeschlagen werden; überdies wies die grünlichgelbe Farbe des zu weissen Krystallen erstarrenden Öles eher auf Vorhandensein von Oxomalonsäureäther hin.

Den Glycolsäureäther bereiteten wir nach der von Schreiner¹ angegebenen Methode; bei der Bereitung des Mesoxaläthers folgten wir der Vorschrift von Conrad und Brückner.² Wir reinigten den noch Brom enthaltenden Oxomalonsäureäther, indem wir ihn durch Wasserzusatz in Dioxymalonsäureäther überführten und diesen nach Anschütz³ durch Destillation im Vacuum in Oxomalonsäureäther zurückverwandeln. Das Gemenge von je ein Molekül Oxomalonsäureäther ergab jedoch weder bei der (gemeinsamen) Destillation im Vacuum, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen evacuirten Rohre das erhoffte Resultat einer Vereinigung zu Desoxaläther. Nur einmal wurde die Bildung eines Krystalles beobachtet, der denen des Desoxaläthers glich und seinen Schmelzpunkt bei 76° C. hatte.

Wir werden jedoch darauf bezügliche Versuche fortsetzen.

¹ Annalen, 197, S. 5.

² B., 24, 3000.

³ B., 25, 3614.

Bestimmung des Moleculargewichtes durch Gefrierpunkt- erniedrigung.

In 18·565 g Eisessig wurden erst 0·1054 g, dann weitere 0·2578 g, endlich 0·2382 g Desoxaläther eingetragen und dabei Folgendes beobachtet:

	Substanz	Gefrierpunkt- erniedrigung	Molecular- gewicht	Zeit der Eintragung
1.	0·1054	0·080	276·78	11 ^h 40 ^m
2.	0·3632	0·363	210·9	12 10
3.	0·6014	0·575	219·7	12 20
4.	—	0·625	202·12	1 0

Die erste Substanzmenge wurde in den eben aufgethauten Eisessig eingebracht und zeigte eine der Formal $C_{11}H_{18}O_8$ entsprechende Gefrierpunkterniedrigung.

Während der bis zur nächsten Eintragung verschreitenden 30 Minuten dürfte ein Theil des Desoxaläthers dissociirt sein, und dies könnte ein Grund für das niedrigere Moleculargewicht in 2. sein. Die grössere Substanzmenge einerseits, andererseits die kürzere Zwischenzeit erklärt das Ansteigen des Moleculargewichtes bei der dritten Beobachtung im Vergleich zur zweiten. Nach weiteren 40 Minuten entsprach die Gefrierpunkterniedrigung nur mehr einem Moleculargewicht von 202, was sich auch wieder durch fortschreitende Dissociation erklären liesse.

Zerlegung des Desoxaläthers durch Phenylhydrazin.

Aus den durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther erhaltenen Producten wurde mit Phenylhydrazin ein Niederschlag erhalten, welcher auch direct aus reinem Desoxaläther durch Behandlung mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat dargestellt werden könnte.

Zu seiner Darstellung lösten wir 18 g Desoxaläther in möglichst wenig Alkohol und liessen denselben mit einer wässerigen Lösung von mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt auf dem Wasserbade $1\frac{1}{2}$ Stunden stehen. Es schied sich ein gelbes Öl aus, das nach dem Erkalten erstarrte, in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol leicht löslich zu sein schien.

Wir trennten daher das erstarrte Öl von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration, wuschen es mit kaltem Wasser und pressten zwischen Filtrirpapier ab. Der Niederschlag wurde nun in Alkohol gelöst und aus diesem mit Wasser ausgefällt. Die jetzt ausfallenden, glänzend gelben, krystallinischen Blättchen wurden wieder filtrirt, gewaschen und auf Thonplatten im Vacuum, später auch im Trockenschrank bei 100° dem Trocknen überlassen.

Der corrigirte Schmelzpunkt dieser Körper lag bei 127°.

Die Elementaranalyse stimmte für eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenylhydrazinglyoxyssäureäthers.

- I. 0·2201 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben 0·1291 g H₂O und 0·5001 g CO₂.
- II. 0·2076 g der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 0·1183 g H₂O und 0·4740 g CO₂.
- III. 0·4622 g bei 100° getrockneter Krystalle ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas: 63·8 cm³ N bei 24° C. und 744·2 mm (red.), mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	<u>C₁₀H₁₂O₂N₂</u>	I.	II.	III.
C	62·40	61·82	62·28	—
H	6·24	6·53	6·33	—
N	14·63	—	—	15·04
O	16·73	—	—	—

War die analysirte Verbindung, wie die Analyse erwarten liess, Phenylhydrazinglyoxyssäureäther, so musste sich bei der Verseifung die durch E. Fischer genau beschriebene Phenylhydrazinglyoxyssäure bilden.

3·9914 g getrockneter Phenylhydrazinglyoxyläther wurden mit der berechneten Menge einer titrirten Lösung von reinem Ätzkali versetzt, wobei sich die Krystalle lösten, und deutlicher Alkoholgeruch wahrnehmbar war.

Nach 1½ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit der genau äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure in zwei Partien ausgefällt.

Die zweite, reinere Partie wurde mit Wasser an der Pumpe gewaschen und auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt. In allen Eigenschaften stimmten der so erhaltene Körper mit dem von E. Fischer¹ als Phenylhydrazinglyoxylsäure beschriebenen überein. Bei raschem Erhitzen schmolzen die Krystalle bei 137° unter Gasentwicklung, nachdem sie schon bei 130° eine Bräunung gezeigt.

0·2534 g ergaben 0·1112 g H₂O und 0·5541 g CO₂, entsprechend in 100 Theilen:

	Berechnet für C ₈ O ₂ H ₈ N ₂	Gefunden
C	58·54	58·56
H	4·88	4·89

Den von der Verbrennung erübrigten Rest der Substanz reducirten wir mit Natriumamalgam und fällten nach der Vorschrift von Elbers² mit Essigsäure die Phenylhydrazinessigsäure aus.

Dieselbe zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt bei 153°, während Elbers 157° angibt.

Die Säure bildet weisse Flocken und fiel nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzend weissen Blättchen aus.

0·1838 g Substanz gaben 0·0989 g H₂O und 0·3900 g CO₂, entsprechend in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	57·83	57·88
H	5·91	6·02

Somit ist es wohl kaum zweifelhaft, dass der Desoxaläther unter Einwirkung des Phenylhydrazins sich gespalten hat.

Ist diese Zersetzung glatt vor sich gegangen, so war, da das eine Product Glyoxylsäureäther war, als anderes der Tartronäther zu erwarten.

¹ B., 17, 577.

² A., 227, 354.

Leider ist es bisher nicht gelungen, den Tartronsäureäther oder Tartronsäure unter den Reaktionsproducten nachzuweisen.

Spaltung des Desoxaläthers durch Hydroxylamin.

In der Erwartung, durch Hydroxylamin ein paralleles Resultat, nämlich das Oxim des Glyoxyläthers und aus diesem das der Glyoxylsäure zu erhalten, versetzten wir 21 g Desoxaläther in wässriger Lösung mit der doppelten berechneten Menge von Hydroxylamin, welches durch Sättigung von 15·5 g seines salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat erhalten wurde.

Nach vierstündigen Erhitzen am Wasserbad wurde die jetzt grüngelb gefärbte Flüssigkeit mit Äther extrahirt.

Nach dem Abdunsten des letzteren hinterblieb ein farbloses Öl, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Der fractionirten Destillation unterworfen, gingen bei 2 bis 3 mm Druck nur wenige Tropfen unter 90° über.

Die Hauptmenge ging bei 5 mm Druck bei 95°, bei 3 mm Druck bei 92 $\frac{1}{2}$ ° über.

Als das Thermometer über 100° zeigte, musste die Destillation aufgegeben werden, da sich durch starke Gasentwicklung und einen heftigen Blausäuregeruch die Zersetzung des übrigens geringen Rückstandes kundgab.

Die Analyse des bei 92° bei 2 mm Druck übergehenden Öles ergab:

- I. 0·3042 g ergaben 0·1759 g H₂O und 0·4904 g CO₂.
 II. 0·2364 g ergaben 0·1319 g H₂O und 0·3861 g CO₂.
 III. 0·3159 g ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 21·2 cm³ N bei 23·5° C. und 742·3 mm.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für C ₇ O ₅ NH ₁₁	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.....	44·44	43·98	44·54	—
H.....	5·82	6·35	6·20	—
N.....	7·40	—	—	7·33
O.....	42·34	—	—	—
	<hr/> 100·00			

Das Oxim war also nicht das erwartete Oxim des Glyoxyläthers, sondern die Spaltung des Desoxaläthers war im Sinne der oben erwähnten ersten Gleichung eingetreten; es war das Oxim des Oxomalonsäureäthers erhalten worden, welches mit dem von Conrad und Bischoff¹ erhaltenen Isonitrosomalonsäureäther identisch ist.

Der letztere, durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von Malonäther und Natriumäthylat erhalten, konnte leider nie vollkommen von anhaftender Säure befreit werden; vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass es sich bei der Destillation im Vacuum bei 2 mm Druck bei 90° unter Gas- und Blausäureentwicklung zersetzte. Leider war daher der Vergleich der Siedepunkte unmöglich. Aus dem Oxim des Mesoxaläthers stellten wir nach Conrad und Bischoff das Kalisalz der Säure dar, indem eine gewogene Menge des Oxims mit drei Molekülen Kali in Form concentrirter Kalilauge versetzt worden. Das Oxim löste sich unter heftiger Erwärmung, die ganze Flüssigkeit färbte sich intensiv gelb und es destillirte Alkohol ab. Nachdem mit Essigsäure schwach übersäuert worden, schied sich auf den Zusatz des doppelten Volumens Alkohol das Kalisalz als hellgelbes Öl ab, welches nach kurzer Zeit erstarrte.

Zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt, stellte es eine kaum gelb gefärbte Krystallmasse dar.

0·0942 g des lufttrockenen Salzes gaben 0·0672 g K₂SO₄.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3K_2O_5NH + \frac{1}{2}H_2O$	
K	35·84	35·51

Die mit dem Salze angestellten Reactionen stimmen mit den von den oben erwähnten Autoren gemachten Angaben; mit Eisenchlorid zeigte sich auch bei grosser Verdünnung intensive Rothfärbung, mit Kupfersulfat grüne Färbung, bei

¹ A., 209, 211.

grösserer Concentration ein grün gefärbter Niederschlag, mit Bleiacetat ein weisser Niederschlag.

Von dem anderen Spaltungsproducte des Desoxaläthers, dem Glycolsäureäther, war zu erwarten, dass er durch das vierstündige Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und daher nur mehr Glycolsäure in der wässerigen Lösung enthalten sei.

Daher versetzten wir den wässerigen Theil mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirten neuerdings sechs- bis achtmal mit Äther.

Als Abdampfrückstand des ätherischen Auszuges hinterblieb ein leicht gelblich gefärbtes Öl, welches im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen in krystallinischen Nadeln erstarrt, die an der Luft wieder zerflossen. Dieses konnte möglicherweise ein Gemenge von Glykol-, Trauben- und Desoxalsäure, sowie dem Oxim des Mesoxalsäureäthers sein; um eine Trennung von diesen Verunreinigungen zu bewerkstelligen, versetzten wir die wässrige Lösung in der Wärme bis zur alkalischen Reaction mit Barytwasser, wobei ein reichlicher weisser Niederschlag ausfiel; der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure ausgefällt.

Die Lösung wurde heiss filtrirt und, um das gelöste kohlen-saure Baryum zu entfernen, das Filtrat zur Trockene verdampft, mit destillirtem Wasser aufgenommen und von der leichten Trübung abfiltrirt.

Da der glycolsäure Baryt in 7·9 Theilen Wasser löslich ist, dagegen die anderen hier zu erwartenden Barytsalze beinahe unlöslich sind, war in der Lösung fast reiner glycolsaurer Baryt zu erwarten.

Das Filtrat wurde im Vacuum abgedampft und der ausfallende, schwach gelblich gefärbte Krystallbrei auf einer Thonplatte in den Exsiccator gestellt.

0·1738 g des bei 140° getrockneten Salzes ergaben 0·1190 g BaCO₃ in 100 Theilen, mithin:

	Berechnet für Ba(C ₂ H ₃ O ₃) ₂	Gefunden
Ba	47·74	47·56.

Die Lösung des Salzes gab mit Kupferniträt einen blaugrünen Niederschlag.

Das vorliegende Salz war mithin glycolsaurer Baryt, und es war somit der Nachweis geliefert, dass die Spaltung des Desoxaläthers durch Hydroxylamin nach der in I. beschriebenen Weise vor sich gegangen war.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen sind wir noch beschäftigt.

Zu ganz besonderem Danke sind wir unserem verehrten Lehrer, Hofrath Lieben, für die grosse Förderung verpflichtet, welche er uns bei unserer Arbeit angedeihen liess.