

Der neue Trockenapparat wird also mit Vortheil da Anwendung finden, wo unter Anwendung geringer Wärmemengen bei continuirlichem Gebrauche eine systematische Trocknung vorgenommen werden soll. Die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, fertigt den Apparat, der gesetzlich geschützt ist, in oben erwähnter und auch anderen Grössen an; Fig. 1 zeigt die Ausführung des Trockenschrankes für grössere Dimensionen (2 thürig), während der hier beschriebene nur mit einer Thüre versehen ist.

Berlin, im Dezember 1892.

539. R. Anschütz und E. Parlato: Ueber den Oxomalonsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. December.)

Als es uns vor einiger Zeit gelang den Dioxybernsteinsäureäthylester darzustellen, sprachen wir am Schlusse unserer Mittheilung¹⁾ die Hoffnung aus, nunmehr auch den Oxomalonsäureäthylester, das nächst niedere CO-Homologe, fassen zu können. Dies gelang in der That. Zur Darstellung des Oxomalonsäureesters wurden 26 g bei 105° getrockneten mesoxalsäuren Baryums, erhalten aus alloxansaurem Baryum, fein gepulvert mit absolutem Alkohol übergossen und der Alkohol unter äusserer Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach dreitägigem Stehen, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wurde, trennten wir die überstehende Flüssigkeit von dem entstandenen Chlorbaryum und beseitigten Salzsäure und Alkohol unter stark vermindertem Druck. Der Rückstand wird der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, wobei unter 14 mm Druck bei 100 bis 101° (Badtemperatur 116°) 10 g eines hell grünlichgelben Oeles übergangen, das bei der Analyse folgende auf die Formel C₇H₁₀O₅ des Oxomalonsäureesters stimmende Werthe ergab.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₅	Gefunden	
C	48.27	48.36	48.19 pCt.
H	5.75	5.97	5.90 >
O	45.98	—	— >

Der Oxomalonsäureester besitzt eine ausgesprochen hell grünlichgelbe Farbe und stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch dar. Sein specifisches Gewicht ist:

$$d_{16}^{16} = 1.1358.$$

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1975.

Versetzt man den Oxomalonsäureester mit der äquimolecularen Menge Wasser, so bildet sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine farblose Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Der entstandene Körper löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser bei schwachem Erwärmen auf und krystallisirt nach dem Erkalten langsam unverändert wieder aus. Aus Aether sowie aus Petroläther krystallisirt der Dioxymalonsäureester in gut ausgebildeten, bei 57° schmelzenden Krystallen. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Neigung des Oxomalonsäureesters, sich mit Wasser zu verbinden, ist ausserordentlich gross. Auf einem Uhrglas an der Luft sich selbst überlassen, verwandelt er sich in wenigen Stunden in den festen, bei 57° schmelzenden Dioxymalonsäureester, dessen Analyse nach dem Umkrystallisiren des Präparates aus Aether die folgenden Werthe ergab.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C	43.75	43.81 pCt.
H	6.25	6.26 »
O	50.00	— »

Versucht man den Dioxymalonsäureester unter stark verminder-tem Druck zu destilliren, so spaltet sich schon bei 40° Wasser ab und es entsteht Oxomalonsäureester, dessen Auftreten sich durch die ausgesprochene Gelbfärbung der vorher farblosen Flüssigkeit verräth. Um aber den Oxomalonsäureester bei diesem Versuch zu fassen, sind besondere Vorsichtsmaassregeln zweckmässig. Man erwärmt anfangs die Vorlage und schaltet zwischen Vorlage und Manometer ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr ein. Trotzdem wird anfangs der feste Aether in der Vorlage wieder gebildet, aber allmählich wird die kleine Menge in der Vorlage vorhandenes Wasser gebunden, man wechselt die Vorlage und erhält den reinen wasserfreien Oxomalonsäureester, der sofort eingeschmolzen werden muss.

Der Dioxymalonsäureester, den weder Deichsel noch Petrieff in festem Zustand erhalten konnten, ist übrigens schon vor uns von Conrad und Brückner aus Acettartronsäureester dargestellt und als Mesoxalsäureester bezeichnet worden. Von der Mesoxalsäure leiten sich nunmehr zwei neutrale Aethylester ab: der Oxomalonsäureäthylester und der Dioxymalonsäureäthylester. Der Name Mesoxalsäureester ist also nicht mehr eindeutig und deshalb wohl am zweckmässigsten zu vermeiden.

In ihrer lehrreichen Arbeit: »Ueber halogensubstituirte Malonsäureester« theilen Conrad und Brückner mit, dass sie das Einwirkungsproduct von Brom auf 110° warmen Acettartronsäureester nach dem Waschen mit Wasser destillirten. »Im luftverdünnten Raum

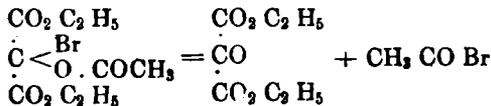
ging der grösste Theil zwischen 140—145° über. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet das Oel etwa bei 220° (uncorrigirt).

Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether konnte die Substanz rein erhalten werden. Sie schmolz bei 57°. Es folgen die analytischen Zahlen, welche die Formel $C_7H_{12}O_6$ feststellen.

Nach unseren Erfahrungen über das Verhalten des Dioxymalonsäureesters beim Erhitzen zweifeln wir nicht daran, dass Conrad und Brückner auch den Oxomalonsäureester bereits unter Händen hatten. In der That ist nur sehr wenig Wasser nöthig, auf 5 g nur etwa 0.5 g, damit aus dem Oxomalonsäureester der Dioxymalonsäureester entsteht.

Wir haben nach Conrad und Brückner's Angaben den Acetartronsäureester bereitet, der unter 12 mm Druck bei 131° siedet (Badtemperatur 145°), und darauf etwas mehr als die äquimoleculare Menge Brom einwirken lassen. Nach Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung destillirten wir die braunroth gefärbte klare Flüssigkeit, statt sie zunächst mit Wasser zu behandeln, sofort unter vermindertem Druck. Es gingen zunächst Acetylbromid und gebromtes Acetylbromid über, dann unter 14 mm Druck bei 99—105° eine etwa beim Siedepunkt des Oxomalonsäureesters destillirende Hauptfraction, sowie schliesslich unveränderter Acetartronsäureester.

Der so dargestellte Oxomalonsäureester, wohl durch Spaltung von intermediär gebildetem Acetbromtartronsäureester entstanden:



war jedoch nicht rein; er enthielt eine merkliche Menge Brom. Aber beim Verweilen an der Luft zog er Wasser an und ging in Dioxymalonsäureester über, der nach Abpressen zwischen Fließpapier und einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Petroläther bei 57° schmolz. Aus einer grösseren Menge Dioxymalonsäureester, der aus unreinem Oxomalonsäureester dargestellt war, erhielten wir auf die oben beschriebene Weise ohne Schwierigkeit durch Destillation unter vermindertem Druck den reinen Oxomalonsäureester:

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C	48.27	48.03 pCt.
H	5.75	5.69 „

Der Dioxymalonsäureester ist also nicht unzersetzt flüchtig und das vermeintliche allmähliche Erstarren des Destillates zu einem Krystallbrei beruht auf der Bildung des Dioxymalonsäureesters aus Oxomalonsäureester und Wasser.

In dem von uns nunmehr erhaltenen Oxomalonsäureäthylester liegt der erste flüchtige Mesoxalsäureabkömmling vor.

Die beiden Verbindungen Oxomalonsäureester und Dioxymalonsäureester verhalten sich zu einander wie Chloral und Chloralhydrat.

Die Untersuchung der beiden Mesoxalsäureester wird im hiesigen chemischen Institut fortgesetzt.

Bonn, November.

540. Th. Seliwanow: Beitrag zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren I.

(Eingegangen am 26. November.)

Schon vor 30 Jahren hat Schützenberger ¹⁾ das sogen. essigsaure Chlor $\text{CH}_3 \cdot \text{COOCl}$ entdeckt. Diese Entdeckung erregte ihrer Zeit grosses Aufsehen in der chemischen Welt; viele sahen in dem genannten Körper ein Analogon der Salze. Als besonders bemerkenswerth erschien, dass Chlor, ein negatives Element, an die Stelle der positiven Metalle getreten war. Ich dürfte wohl nicht irre gehen in der Annahme, dass gegenwärtig alle Chemiker das essigsaure Chlor als ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure und der Essigsäure betrachten.

Vor einigen Jahren hat Sandmeyer ²⁾ Verbindungen erhalten, die ebenfalls zu den gemischten Anhydriden der unterchlorigen Säure gehören, nämlich die Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$. Diese Ester werden leicht erhalten durch einfaches Vermischen der wässrigen Säure mit den betreffenden Alkoholen.

Bei diesen Verbindungen von Schützenberger und Sandmeyer verdient ausser vielen anderen interessanten Eigenschaften eine ganz besondere Beachtung der Umstand, dass in ihnen das Chloratom als Radical der unterchlorigen Säure HClO erscheint. Ebenso tritt ein Chloratom auch auf als Bestandtheil der Chloranhydride von Säuren, Alkoholen u. s. w. Es kann also eine beliebige Verbindung RCl entweder ein Chloranhydrid sein oder ein gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure. Im ersteren Falle wird mit Wasser eine Zersetzung erfolgen nach der Gleichung: $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{R} \cdot \text{OH} + \text{HCl}$, im zweiten Falle nach der Gleichung: $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{RH} + \text{HOCl}$. Die Entscheidung der Frage, ob ein gegebener Körper zur Klasse der Chloranhydride oder zu derjenigen der ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 113.

²⁾ Diese Berichte XIX, 857 und XVIII, 1767.