Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Tübingen.

Zur Kenntniss des Oxymethylenkamphers
und der Mesityloxydoxalsäureester;

von *W. Federlin*.

(Eingelaufen am 15. Juli 1907.)

Einleitung.

W. Wislicenus¹⁾ hatte im Jahre 1896 bei seinen Untersuchungen über den Formylphenylessigester den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf die beiden desmotropen Formen dieses Esters untersucht und Beziehungen feststellen können, die er in einer späteren Arbeit²⁾ bei einer weiteren Anzahl von tautomeren Verbindungen bestätigt gefunden hat, so dass er aus seinen Versuchen folgende gesetzmässige Beziehung ableiten konnte: Die nicht oder schwach dissociirenden Lösungsmittel begünstigen bezw. erhalten die Enolform, während die stärker dissociirenden Lösungsmittel die Ketoform begünstigen bezw. erhalten.

Es gab jedoch eine Anzahl³⁾ tautomerer resp. desmotroper

¹⁾ Diese Annalen **291**, 176 (1896).

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2837 (1899).

³⁾ Diese Annalen **326**, 347 (1903).

Verbindungen, die sich dieser Gesetzmässigkeit nicht einordnen liessen.

Zu diesen gehörte unter anderen der Oxymethylenkampher und die Mesityloxydoxalsäureester, die besonders deswegen von Interesse sind, weil der Einfluss der mit verschiedener dissociirender Kraft ausgestatteten Lösungsmittel auf ihre desmotropen Formen schon auf physikalischem Wege von J. W. Brühl⁴⁾ untersucht worden war.

Die Methode, nach welcher Brühl seine Untersuchungen ausführte, war die spectrometrische und er stellte den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf die desmotropen Formen an der Veränderung ihrer specifischen Refractions- und Dispersionsconstanten fest. So konnte er den Uebergang der einen desmotropen Form in die andere unter dem Einflusse der Lösungsmittel an der Zu- oder Abnahme dieser Constanten feststellen.

Besonders geeignet erschienen ihm für diese Untersuchungen die Mesityloxydoxalsäureester, weil die beiden desmotropen Formen relativ grosse Unterschiede dieser specifischen Constanten aufwiesen.

Was zunächst den Oxymethylenkampher anbetrifft, so hat J. W. Brühl die schon von Claisen⁵⁾ angenommene Enolform bestätigt. Er stellte ferner fest, dass dessen Enolform von den verschiedensten Lösungsmitteln auch nach längerer zeitlicher Einwirkung nicht in die Ketonform umgewandelt wird.

Der Oxymethylenkampher nimmt mithin eine Ausnahmestellung gegenüber den von W. Wislicenus untersuchten desmotropen Verbindungen ein.

Die Ergebnisse für die Mesityloxydoxalsäureester sind folgende:

Die β -Formen des Methyl- und Aethylesters hat Brühl⁶⁾

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 34 (1899).

⁵⁾ Diese Annalen **281**, 340.

⁶⁾ loc. cit. Seite 14.

nur in Chloroformlösung, soweit es zur Berechnung der Constanten der β -Formen in homogenen Zustände nothwendig war, gemessen und es lässt sich deshalb aus den Versuchen, die ohne Berücksichtigung des Einflusses von Concentration und Zeit vorgenommen sind, bezüglich einer Enolisirung der gelösten β -Form wenig sagen. Er selbst äussert sich darüber folgendermassen⁷⁾: „Ob auch die stabilere Ketoform einer Umwandlung in die labilere Enolform bei gewöhnlicher Temperatur und nur durch den Einfluss von Lösungsmitteln fähig ist, wurde bisher nicht geprüft.“

Dagegen hat Brühl⁸⁾ die α -Form des Aethylesters in eingehender Weise untersucht und den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel unter Berücksichtigung von Zeit und Concentration genau festgestellt.

Er folgert aus seinen Versuchen, dass in all den angewandten Lösungsmitteln eine vollständige Ketisirung der gelösten Enolform stattfindet, nur erfolgt sie mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Er unterscheidet in der Hauptsache zwei Typen von Lösungsmitteln, einmal die Alkohole, welche grosse Ketisirungsgeschwindigkeit aufweisen, andererseits Lösungsmittel wie Benzol, Chloroform u. s. w., in welchen die Ketisirung ungemein langsam erfolgt. Die ersteren sind Lösungsmittel von stark dissociirenden Eigenschaften, während der letztere Typus Lösungsmittel mit sehr schwach dissociirenden Eigenschaften darstellt.

Bezüglich der Frage nun, ob die in allen Lösungsmitteln stattfindende Reaction

erst dann stationär wird, wenn alle Enolform verschwunden ist, oder ob es zu Gleichgewichtszuständen zwischen beiden Formen

⁷⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 35 (1899).

⁸⁾ loc. cit. Seite 16 und 17.

kommt, ist Brühl⁹⁾ nach seinen Untersuchungen der Meinung, dass von einem Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketoform nicht die Rede sein kann, sondern dass in allen Lösungsmitteln die α -Form immer vollständig zu Gunsten der β -Form verschwinden muss.

Diese Erfahrungen nun, die Brühl durch seine Versuche über den α -Mesityloxydoxalsäureäthylester bezüglich eines Gleichgewichtszustandes zwischen den beiden desmotropen Formen gemacht hat, verallgemeinert er und überträgt sie auf die anderen desmotropen Verbindungen, indem er wörtlich Folgendes sagt¹⁰⁾: „Die Versuche ergeben ferner, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden desmotropen Formen in Lösung nicht existiert. Der Vorgang der tautomeren Umwandlung in Lösung strebt vielmehr einer vollkommenen Umlagerung der Enol- in die Ketoform zu.“

Dass es sich hier um eine zu weitgehende Verallgemeinerung handelt, lehrt eine Reihe von Fällen, in denen einwandfrei solche Gleichgewichtszustände zwischen den beiden desmotropen Formen nachgewiesen worden sind.

So hat unter anderen W. Wislicenus bei dem Formylphenylessigester, ausgehend von dessen beiden Formen, in den verschiedenen Lösungsmitteln denselben Gleichgewichtszustand erreicht. Ein besserer Beweis, dass es sich um Gleichgewichte handelt, kann wohl nicht erbracht werden. Man wird vielmehr nach den bis jetzt bekannten Thatsachen annehmen dürfen, dass einerseits zwischen einer stabilen Enolform (Oxymethylenkampher) und andererseits einer stabilen Ketoform (Mesityloxydoxalsäureester) in Lösungen alle möglichen dazwischen liegenden Combinationen bezüglich der Stabilität der beiden desmotropen Formen zu erwarten sind, um so mehr, da sich der bestehende stationäre Zustand jeweils aus relativen Beziehungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel ergibt.

⁹⁾ loc. cit. Seite 34.

¹⁰⁾ loc. cit. Seite 62.

Bei den auseinander gehenden Anschauungen war es von Interesse, den Oxymethylenkampher, den Mesityloxydoxalsäureester und andere desmotrope Verbindungen bezüglich dieser Frage auf rein chemischem Wege zu untersuchen und festzustellen, in wieweit die Ergebnisse mit den auf physikalischem Wege gewonnenen übereinstimmen. Das war zunächst meine Aufgabe, welche ich der Anregung des Herrn Prof. Wislicenus verdanke.

Wenn die Arbeit nach der colorimetrischen Untersuchung der oben genannten Verbindungen eine andere Richtung nahm, wie anfänglich beabsichtigt, so liegt das daran, dass ich bei den Mesityloxydoxalsäureestern Beobachtungen machen konnte, die mich veranlassten, diese weiter zu verfolgen.

Experimenteller Theil.

Methode.

Der Oxymethylenkampher und die Mesityloxydoxalsäureester wurden nach der colorimetrischen Methode untersucht.

Dieselbe war von W. Wislicenus¹¹⁾ so vervollkommen worden, dass man mit ihr einwandsfreie vergleichende Resultate erzielen konnte.

Bekanntlich geben die tautomeren Verbindungen in der Enolform mit Eisenchlorid Färbungen, die dem sauren Charakter der Enole entsprechend auf Salzbildung beruhen.

Diese Färbungen sind je nach ihrer Intensität annähernd ein Maass für die in der betreffenden Mischung oder Lösung vorhandene Menge Enolform.

Auf das Princip der colorimetrischen Messmethode brauche ich wohl nicht näher einzugehen, nur möchte ich erwähnen, dass die Messungen in einem Duboscq'schen Colorimeter vorgenommen wurden.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2837 (1899).

Die Versuchsanordnung war folgende. Die zu untersuchende tautomere resp. desmotrope Verbindung wurde in den verschiedenen Lösungsmitteln in gleicher Concentration gelöst. Diese Lösungen wurden sofort nach ihrer Herstellung, sowie nach dem Verlaufe einiger Tage colorimetrisch unter einander verglichen. Die zeitliche Einwirkung der verschiedenen Lösungsmittel wurde so lange ausgedehnt, bis das Verhältniss unter den Lösungen bezüglich ihrer Intensität ein constantes geworden war.

Die Lösung in Aethylalkohol diente bei allen Versuchen als Vergleichslösung.

Wurde die Lösung einer tautomeren Verbindung in irgend einem der angewandten Lösungsmittel mit der Vergleichslösung in Aethylalkohol verglichen, so wurden den in Betracht kommenden Lösungen je 2 ccm entnommen und in kleine Messcylinder, deren Inhalt 10 ccm betrug, eingefüllt. Zu den 2 ccm der äthylalkoholischen Lösung wurden 2 ccm des reinen Lösungsmittels zugefügt, dessen Lösung untersucht werden sollte. Zu den anderen 2 ccm der betreffenden Lösung wurden 2 ccm Aethylalkohol hinzugefügt. Beide Mischungen wurden alsdann mit Aethylalkohol zu 10 ccm aufgefüllt.

Hierauf setzte man zu beiden aus einer Capillarpipette die gleiche Menge einer wässrigen Eisenchloridlösung hinzu. Die Mischungen wurden umgeschüttelt und alsdann am Colorimeter verglichen.

Die Controlle auf die richtige Ausführung dieser Versuchsanordnung bestand darin, dass nach etlichen Tagen mehr diese Mischungen gleiche Farbe angenommen haben mussten, was im Colorimeter festgestellt wurde.

Während der colorimetrischen Messung befanden sich also die beiden Lösungen unter genau den gleichen Bedingungen, wodurch eine sehr genaue colorimetrische Vergleichung ermöglicht wird. Diese Versuchsanordnung rührt von W. Wislicenus¹²⁾ her.

¹²⁾ loc. cit.

Die Lösungsmittel, welche für die Lösungen verwandt wurden, waren durch Destillation gereinigt. Für Benzollösungen wurde das thiophenfreie von Kahlbaum benutzt.

Colorimetrische Untersuchung des Oxymethylenkamphers. Der Oxymethylenkampher wurde nach den Vorschriften von Claisen und Sinclair¹³⁾ dargestellt und aufs Sorgfältigste gereinigt. Die Constitutionsformel, welche ihm nach den bisherigen Anschauungen zukommt, ist folgende:

Es wurden Lösungen in der Concentration $\frac{1}{10}n$ in Methyl-, Aethylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform hergestellt. Dieselben wurden sofort nach ihrer Herstellung, ebenso an den folgenden Tagen colorimetrisch untersucht nach der angegebenen Methode.

Die Versuche ergaben, dass auch nach längerer Einwirkung der Lösungsmittel das Verhältniss der verschiedenen Lösungen bezüglich ihrer Farbenintensität sich nahezu wie 1:1 gestaltet hatte. Es war mithin das Verhältniss für die verschiedenen Lösungen dasselbe geblieben wie sofort nach der Herstellung.

Aus der colorimetrischen Untersuchung folgt, dass der Oxymethylenkampher, welcher nach Angaben von Claisen¹⁴⁾ und J. W. Brühl¹⁵⁾ in der Enolform vorlag, durch die verschiedenen Lösungsmittel auch nach längerer zeitlicher Einwirkung nicht ketisirt wird.

Die Ergebnisse meiner colorimetrischen Versuche stimmen mit den Untersuchungen Brühl's¹⁶⁾ überein. Die Enolform

¹³⁾ Diese Annalen **281**, 340 (1894).

¹⁴⁾ loc. cit.

¹⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **34**.

¹⁶⁾ loc. cit.

blieb entgegen den Beobachtungen von W. Wislicenus in sowohl stark wie schwach dissociirenden Lösungsmitteln bestehen. Es konnte ferner festgestellt werden, dass die zunächst farblosen Lösungen des Oxymethylenkamphers sich mit der Zeit gelb färbten, woraus hervorgeht, dass der Oxymethylenkampher eine anderweitige chemische Veränderung in Lösung erfährt. Das Product dieser Veränderung konnte jedoch nicht isolirt werden.

Colorimetrische Untersuchung der β -Formen des Mesityloxydoxalsäureäthyl- und methylesters. Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die zuerst von Claisen¹⁷⁾ hergestellten Mesityloxydoxalsäureester, welche in zwei desmotropen Formen vorkommen. Die α - oder Enolform:

und die β - oder Ketoform:

Der β -Aethylester wurde nach den Vorschriften von Claisen hergestellt, aus Ligroin umkrystallisirt und zwecks Entfernung der α -Form mit Sodalösung ausgeschüttelt. Schmelzpunkt 59—60°.

Von diesem Ester wurden $1/5$ n-Lösungen in Methyl-, Aethylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform hergestellt und colorimetrisch untersucht.

Die Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol zeigten nach Verlauf einer Stunde sehr schwache, eben merkbare Eisenchlorid-reaction, die sich auch im Laufe der nächsten Tage nicht verstärkte. Das genaue Verhältniss zwischen diesen Farbenintensitäten festzustellen, war der schwachen Reaction wegen nicht möglich.

¹⁷⁾ Diese Annalen **291**, 119.

Aus gleichen Gründen ist es schwer, etwas Sicheres über die Ursache dieser Färbungen auszusagen und eventuell das Bestehen eines Gleichgewichtszustandes zwischen α - und β -Form daraus abzuleiten. Es wäre möglich, dass kleine Mengen von Spaltungsproducten mit Eisenchlorid diese Färbungen veranlassten.

Die Lösungen in Benzol, Aether und Chloroform zeigten auch nach längerer Zeit keine Eisenchloridreaction, woraus man schliessen muss, dass es zur Bildung von Enolform in diesen Lösungsmitteln nicht kommt.

Ob die Lösungen dem Lichte ausgesetzt waren oder im Dunkeln standen, war ohne Einfluss auf die Eisenchloridreaction.

Der β -Mesityloxydoxalsäuremethylester, der ebenfalls nach den Vorschriften von Claisen¹⁸⁾ hergestellt und gereinigt wurde (Schmelzp. 67°), ergab die gleichen Resultate, wie der Aethylester. Die in Methyl- und Aethylalkohollösungen auftretenden Eisenchloridfärbungen waren ihrer Intensität nach noch etwas schwächer.

Die Versuche haben ferner ergeben, dass eine chemische Veränderung des β -Methyl- und Aethylesters in den verschiedenen Lösungsmitteln stattfindet. Diese Veränderung soll weiter unten eingehender behandelt werden.

Colorimetrische Untersuchung des α -Mesityloxydoxalsäureäthyl- und -methylesters. Die Enolform der beiden Mesityloxydoxalsäureester wurde nach den Vorschriften von Claisen¹⁹⁾ aus den betreffenden β -Formen hergestellt. Es wurden $\frac{1}{5}$ n-Lösungen in Methyl-, Aethylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform bereitet.

Die colorimetrischen Versuche ergaben Folgendes: Die gelösten Enolformen der beiden Ester werden in den genannten Lösungsmitteln ketisirt, was an der Abnahme der Eisen-

¹⁸⁾ loc. cit.

¹⁹⁾ loc. cit.

chloridfärbung festgestellt werden konnte. Bezüglich der Geschwindigkeit mit der die Ketisirung erfolgt, lassen sich zwei Typen von Lösungsmitteln unterscheiden. Einmal die Lösungsmittel Methyl- und Aethylalkohol mit relativ grosser Ketisierungs geschwindigkeit und andererseits die Lösungsmittel Aether, Benzol und Chloroform, in denen die Ketisirung langsam verläuft.

Am langsamsten erfolgt die Ketisirung in Chloroformlösung, in welcher erst nach vier Monaten eine Abnahme der Farbenintensität festgestellt werden konnte. Die fast vollständige Umwandlung der α -Form in die β -Form konnte nur in den alkoholischen Lösungen beobachtet werden, in den anderen Lösungsmitteln hätte diese Beobachtung eine zu lange Zeitdauer in Anspruch genommen.

Soweit stimmen die auf colorimetrischem Wege gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten Brühl's überein.

Auf die Abnahme der Eisenchloridreaction der α -Formen in Lösung hat das Licht einen beschleunigenden Einfluss. Da aber, wie unten nachgewiesen wird, diese Abnahme der Eisenchloridreaction in diesem Falle auf zwei verschiedenen auf einander folgenden Reactionen beruht, nämlich erstens auf einer Umwandlung von α - in β -Form (Ketisierungsvorgang), zweitens einer Polymerisation der β -Form, so lässt sich nicht ohne weiteres sagen, welcher der beiden Vorgänge beschleunigt wird. Die letztere Reaction (die Polymerisation) kann man allein untersuchen, und sie wird ausserordentlich stark vom Lichte beschleunigt, es ist daher nicht unmöglich, dass die Beschleunigung der Reaction Enol—Keto durch letzteren Vorgang veranlasst wird, dadurch dass der entstandene β -Ester schneller polymerisirt wird, was auch eine schnellere Nachbildung aus dem noch vorhandenen α -Ester zur Folge hat. Es ist ferner leicht verständlich, dass ein eventuell bestehendes Gleichgewicht zwischen α - und β -Form in diesen Lösungen durch diese secundäre Reaction der β -Form beeinflusst wird.

Die colorimetrischen Versuche lehren bezüglich der von W. Wislicenus beobachteten Gesetzmässigkeit Folgendes: Die

β -Form bleibt sowohl in schwach wie stark dissociirenden Lösungsmitteln beständig.

Die α -Form ist in keinem der angewandten Lösungsmittel auf die Dauer beständig, sie verschwindet mit der Zeit sowohl in schwach wie stark dissociirenden Lösungsmitteln zu Gunsten der β -Form.

Inwieweit nun die beobachtete chemische Veränderung (Polymerisation) der β -Form in Lösung das abweichende Verhalten des Esters gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln begründet, können nur eingehendere Versuche lehren.

Polymerisation des β -Mesityloxydoxalsäureäthylesters.

Die Beobachtungen, welche die bereits erwähnte chemische Veränderung der β -Formen der Mesityloxydoxalsäureester in Lösung anzeigten, waren folgende:

Aus den zwecks colorimetrischer Untersuchung angesetzten Lösungen in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, deren Concentration $\frac{1}{6}n$ war, schieden sich nach ungefähr achttägigem Stehen im diffusen Tageslichte wasserhelle Krystalle aus.

Die Lösungen in Benzol und Chloroform zeigten diese Erscheinung nicht, jedoch konnte ebenfalls nach dem langsamen Eindunsten dieser letzteren Lösungen eine Veränderung des Esters festgestellt werden. Die nähere Untersuchung ergab, dass die Veränderung die gleiche war, wie in den Lösungsmitteln Aether, Methyl- und Aethylalkohol.

Die Untersuchung dieses ausgeschiedenen Productes ergab Folgendes.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175° , also um mehr als 100° höher als der Schmelzpunkt der β -Form des Aethylesters (59° bis 60°).

Die Löslichkeit ist ebenfalls von der des β -Aethylesters sehr verschieden. Letzterer löst sich in den angewandten Lösungsmitteln ungemein leicht.

Die nachfolgende Tabelle giebt über die Löslichkeitsver-

hältnisse dieses Ausscheidungsproductes bei Zimmertemperatur Aufschluss.

100 ccm Aether	lösen	0,14 g
100 ccm Aethylalkohol	„	0,19 g
100 ccm Methylalkohol	„	0,64 g
100 ccm Benzol	„	1,67 g
100 ccm Chloroform	„	31,62 g

Die Tabelle lehrt, warum es in den Benzol- und Chloroformlösungen zunächst zu keiner Ausscheidung von Krystallen kommt. Lässt man die Benzollösungen recht lange stehen, so kann man ebenfalls das Auftreten von Krystallen beobachten.

Die Substanz zeigt in Lösung keine Eisenchloridreaction, lässt sich schmelzen und sublimiren ohne sich zu verändern.

0,1497 g gaben 0,3314 CO₂ und 0,0983 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	60,61	60,32
H	7,07	7,51

Hiernach hat die Substanz die gleiche procentuale Zusammensetzung wie der Mesityloxydoxalsäureäthylester.

Die Frage, ob es sich um eine Polymerie oder Isomerie handelt, wurde durch Molekulargewichtsbestimmung entschieden.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode wurden mit dem neuen Beckmann'schen²⁰⁾ Siedeapparate ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Benzol.

Substanz	Benzol	Δ	Molgew.
0,1464 g	12,90 ccm	0,095°	382
0,1464 g	17,25 ccm	0,070°	386

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode, Lösungsmittel Phenol, ergab das Molgew. 381.

Zum Vergleich wurde das Molekulargewicht des β -Mesityloxydoxalsäureäthylesters in Benzol bestimmt und ergab den Werth 210, welcher mit dem theoretischen des Esters gemäss der Formel C₁₀H₁₄O₄ 198 nahe übereinstimmt.

²⁰⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 129 (1902).

Die Veränderung, welche der β -Aethylester in den verschiedenen Lösungen erleidet, besteht also in einer Polymerisation dieses Esters und zwar sind zwei Moleküle des einfachen Esters zusammengetreten $(C_{10}H_{14}O_4)_2$.

Da Claisen²¹⁾ und J. W. Brühl²²⁾ diese Polymerisation bei ihren Untersuchungen über die Mesityloxydoxalsäureester nicht beobachtet hatten, kam es für mich darauf an, zu untersuchen, ob nicht irgend welche Verunreinigungen, sei es des Esters, sei es der Lösungsmittel, den Polymerisationsvorgang veranlassten.

Der Ester sowie die Lösungsmittel wurden deshalb einer wiederholten Reinigung unterzogen, jedoch wurde auch mit diesen gereinigten Substanzen die Polymerisation beobachtet.

Andererseits wurde festgestellt, dass ein Zusatz von Wasser zu den Lösungsmitteln die Polymerisation nicht verhindert.

Von der Concentration der Lösungen ist die Polymerisation nicht abhängig. Sie konnte bei Concentrationen von $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{1}$ n. in allen Lösungen festgestellt werden.

Die Lösungen, die der Lichtwirkung nicht so intensiv ausgesetzt waren, schieden erst nach erheblich längerer Zeit polymeres Product ab.

Die Wirkung des Lichtes äussert sich mithin in einer Beschleunigung des Polymerisationsvorganges.

Versuche zur Darstellung einer polymeren Säure. Versuche, auf verschiedenem Wege den polymeren Ester zu verseifen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele.

Beim Erwärmen mit alkoholischen Kali zersetzt er sich in Methyloxyd und Oxalsäure.

Es wäre möglich, dass in gleicher Weise, wie sich der β -Ester in Lösung polymerisirt, auch die freie Mesityloxalsäure eine derartige Umwandlung in Lösung erleide. Versuche in dieser

²¹⁾ loc. cit.

²²⁾ loc. cit.

Richtung haben bis jetzt zu keinem sicheren Resultate geführt, sollen jedoch fortgesetzt werden.

Nachweis des Polymerisationsproductes. Sollte das Polymere in einem Lösungsmittel, in welchem es sich durch Ausscheidung von Krystallen nicht bemerkbar machte, nachgewiesen werden, sollte ferner der Beginn der Polymerisation, bei welchem es sich um den Nachweis geringer Mengen desselben handelt, festgestellt werden, so wurde folgendermassen verfahren.

Die Lösung wurde im Vacuum eingedunstet und der Rückstand mit wenig Aether aufgenommen. Etwa vorhandenes Polymerisationsproduct bleibt ungelöst und kann durch Schmelzpunktbestimmung identificirt werden.

Es ist klar, dass dabei sehr kleine Mengen des polymeren Productes der Beobachtung entgehen können, da es bis zu einem gewissen Grade in Aether löslich ist. Streng genommen wird man den ersten Anfang der Polymerisation auf diese Weise nicht feststellen können; soweit ich die Verhältnisse übersehe, wird man wahrscheinlich am besten auf optischem Wege den Anfang der Polymerisation erkennen können.

Für den β -Mesityloxydoxalsäureäthylester wurde festgestellt, dass alle Lösungsmittel das gleiche Polymerisationsproduct liefern.

Versuche über den Endzustand der Lösungen des β -Mesityloxydoxalsäureäthylesters. Die Lösungen des β -Esters in Methyl- und Aethylalkohol zeigten trotz reichlicher Ausscheidung von polymerem Product noch nach einjährigem Aufbewahren die erwähnte ganz schwache Eisenchloridreaction; die Lösungen in Aether, Benzol und Chloroform wiesen, wie gesagt, diese Färbungen nicht auf.

In allen Lösungsmitteln konnte nach dem gleichen Zeitraume durch Feststellung der Krystallform auf mikroskopischem Wege noch wenig unveränderter β -Ester nachgewiesen werden.

Geht man umgekehrt von Lösungen des polymeren Productes aus, so konnte, auch wenn Licht ausgeschlossen war,

keine Rückbildung von nicht polymerisiertem β -Ester nachgewiesen werden.

Die beiden Beobachtungen, einerseits, dass auch nach Verlauf eines Jahres noch einfacher Ester neben polymerem Product nachgewiesen werden konnte, andererseits, dass es in den Lösungen des Polymeren zu keiner Rückbildung von β -Ester kommt, lassen die Frage, welches der stationäre Endzustand dieser Lösungen ist, nicht ohne weitere eingehendere Versuche entscheiden.

Ueber die Bildungsgeschwindigkeit des polymeren Productes in den verschiedenen Lösungsmitteln lässt sich nur nach genauen Messungen, bei denen Temperatur und Lichtwirkung constant gehalten werden, etwas Bestimmtes aussagen.

Krystallographische Daten über das Polymerisationsproduct des β -Mesityloxydoxalsäureäthylesters. Herr Dr. Sommerfeldt im hiesigen mineralogischen Institut hatte die Freundlichkeit, die Krystalle des polymeren Productes zu messen, wofür ich ihm an dieser Stelle danken möchte.

Die Krystalle sind monoklin-holoëdrisch und besitzen vier passende als (001), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}11$) zu wählende Formen, Fig. a stellt den durch diese Formen, welche dort bezüglich durch h, f, c, d bezeichnet sind, bedingten Habitus dar, während

Fig. a.

Fig. b.

der zwischen diesen Flächen herrschende Zonenverband aus der orthogonalen Verticalprojection Fig. b besonders deutlich hervorgeht.

Die Axenelemente der Substanz sind die folgenden:

$$a:b:c = 1,9825:1:1,7810; \beta = 143^{\circ} 16'.$$

Die zugehörigen Winkel (Normalenwinkel) haben folgende Werthe:

	Beobachtet	Berechnet
$d:c = (\bar{1}11):(\bar{1}01)$	$*60^{\circ} 22'$	—
$c:h = (\bar{1}01):(001)$	$*62^{\circ} 29'$	—
$f:h = (110):(001)$	$*58^{\circ} 53'$	—
$d:h = (\bar{1}11):(001)$	$77^{\circ} 14'$	$76^{\circ} 48'$
$f:f' = (110):(\bar{1}\bar{1}0)$	$99^{\circ} 44'$	$99^{\circ} 59'$

Die Spaltbarkeit ist recht vollkommen nach c ($\bar{1}01$).

Die optischen Eigenschaften stehen mit der angenommenen Symmetrie im Einklang, denn die auf den Spaltungsblättchen zwischen gekreuzten Nicols beobachtbare Auslöschungsrichtung halbirt den durch die Prismenflächen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ gebildeten Winkel.

Im convergenten Lichte ist beim Durchblick durch ein Flächenpaar des Prismas f (110) der randliche Austritt einer optischen Axe sichtbar.

Polymerisation der α -Form des Mesityloxydoxalsäureäthylesters.

Es war ebenfalls von Interesse festzustellen, ob man ausgehend von Lösungen des α -Mesityloxydoxalsäureäthylesters zu einem polymeren Producte gelangt, welches mit dem der β -Form identisch ist, oder ob man vielleicht ein Polymerisationsproduct erhält, welches sich von der α -Form ableitet.

Der α -Ester stellt in reiner Form²³⁾ ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar. Von diesem wurden Lösungen von der Concentration $\frac{1}{5}$ n hergestellt und der Wirkung des diffusen Tageslichtes ausgesetzt.

Die Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol schieden nach vier bis fünf Wochen Krystalle ab, die Lösung in Aether erst nach noch längerer Zeit.

²³⁾ J. W. Brühl beobachtete die Krystallisation des α -Mesityloxydoxalsäureäthylesters.

Die colorimetrische Untersuchung dieser Lösungen ergab übereinstimmend mit den früheren Versuchen eine Abnahme der Eisenchloridreaction.

Als Vergleichslösung diente in diesem Falle eine gleich-concentrirte Lösung in Chloroform, welche für jede colorimetrische Messung frisch bereitet wurde, und welche, wie die vorhergehenden colorimetrischen Versuche lehrten, die α -Form lange unverändert erhalten.

Die Lösungen in Benzol und Chloroform zeigten zunächst keine Polymerisation. Die Benzollösung liess nach sechs Monaten das Eintreten der Polymerisation erkennen. Die colorimetrischen Messungen ergaben die schon erwähnte un-gemein langsame Abnahme der Eisenchloridreaction.

In Chloroformlösung konnte kein polymeres Product nach-gewiesen werden.

Die Untersuchung des ausgeschiedenen resp. durch Eindunsten erhaltenen Productes erwies sich mit dem polymeren Producte aus den Lösungen des β -Aethylesters identisch. Schmelzpt. 175°.

Die Beobachtung einerseits, dass in Benzollösung die Polymerisation sehr langsam erfolgt, andererseits, dass in Chloroformlösung überhaupt keine Polymerisation zu erkennen war, zusammen mit der schon von J. W. Brühl festgestellten Thatsache, dass die α -Form durch diese beiden Lösungsmittel conservirt wird, zeigen, dass die α -Form unter dem Einflusse des Lösungsmittels zunächst in die β -Form verwandelt werden muss, worauf erst diese sich polymerisiren kann.

Die β -Form allein erleidet Polymerisation.

Die Frage, ob es in Chloroformlösungen überhaupt zu keiner Polymerisation kommt, lässt sich nach diesen Erwägungen mit grosser Wahrscheinlichkeit dahin beantworten, dass mit fortschreitender Ketisirung ebenfalls Polymerisation zu erwarten ist, um so mehr, da ja, wie vorausgehende Versuche gezeigt haben, sich die β -Form in Chloroform ebenfalls polymerisirt.

Ferner wird man leicht verstehen können, dass die Zeit, bis Polymerisation bemerkbar wird, in den Lösungen der α -Form eine längere sein muss, als wenn man von Lösungen der β -Form ausgeht, weil zunächst unter dem Einflusse des Lösungsmittels die α -Form sich ketisiren muss, was ja, wie aus den betreffenden Versuchen hervorgeht, nicht mit allzugrosser Geschwindigkeit erfolgt.

Die Polymerisation konnte in $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{1}$ n-Lösungen beobachtet werden, wie schon erwähnt, mit Ausnahme der Chloroformlösungen.

Endzustand in Lösungen des α -Aethylesters der Mesityloxydoxalsäure. Die Lösungen der α -Form in Methyl- und Aethylalkohol zeigten trotz reichlicher Ausscheidung von polymerem Product noch nach einjährigem Stehen schwache Eisenchloridreaction.

In diesen Lösungen konnte neben polymerem Product noch unveränderter β -Ester nachgewiesen werden. Die anderen Lösungen waren wie gesagt für die Untersuchungen des Endzustandes nicht geeignet, da dort die Ketisirung sehr langsam erfolgt, und dadurch die Bildung des polymeren Productes sehr aufgehalten wird.

Bezüglich des Endzustandes möchte ich auf die diesbezüglichen Erörterungen beim β -Aethylester der Mesityloxydoxalsäure verweisen.

Polymerisation der Mesityloxydoxalsäuremethylester.

a. *Der β -Mesityloxydoxalsäuremethylester.* Die nachfolgenden Untersuchungen erstrecken sich darauf, ob in gleicher Weise, wie bei dem Aethylester auch bei dem Methylester der Mesityloxydoxalsäure Polymerisation zu beobachten ist.

Wie Claisen²⁴⁾ festgestellt hat, kommt der Methylester in zwei den Aethylestern analogen desmotropen Formen vor, die beide leicht im festen Zustande zu gewinnen sind.

²⁴⁾ loc. cit.

Die Darstellung und Reinigung des β -Methylesters geschah nach den Vorschriften von Claisen.

Der Schmelzpunkt des aufs Sorgfältigste gereinigten β -Esters ergab sich übereinstimmend mit den Angaben Claisen's zu 67° .

Die Versuche, zu einem polymeren Methylester zu gelangen, wurden in der gleichen Weise, wie bei dem Aethyl-ester vorgenommen.

Die Concentration der zunächst untersuchten Lösungen in den bisher erwähnten Lösungsmitteln betrug $\frac{1}{5}$ n. Diese Lösungen wurden dem diffusen Tageslichte ausgesetzt.

Die Lösungen in Aether, Methyl- und Aethylalkohol zeigten nach 10 bis 12 Tagen Krystalle, die Lösungen in Benzol und Chloroform nicht, doch konnte beim Eindunsten ebenfalls Polymerisation festgestellt werden.

Die Untersuchung des ausgeschiedenen Productes ergab Folgendes: Es schmilzt bei 225° , der nicht polymerisirte β -Methylester bei 67° .

0,1036 g gaben 0,2232 CO_2 und 0,0638 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$	
C	58,70	58,75
H	6,52	6,84

Bestimmungen des Molekulargewichtes:

Substanz	Benzol	Δ	Molgew.	Ber. f. $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4)_3$
0,0822 g	9,7 ccm	0,075°	361	368

Das Molekulargewicht des β -Methylesters in Benzol ergab den Werth 192, welcher mit dem theoretischen Werthe gemäss der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ (184) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Hieraus geht hervor, dass das entstandene Product ein Polymeres des β -Mesityloxydoxalsäuremethylesters darstellt, welchem folgende Formel zukommt:

Die Eigenschaften dieses polymeren Productes stimmen bezüglich seiner Löslichkeit, Beständigkeit, Eisenchloridreaction

und Verseifungsfähigkeit mit denen des Polymerisationsproductes des Mesityloxydoxalsäureäthylesters überein.

In der gleichen Weise wie beim β -Aethylester wurde die Polymerisation bei den Concentrationen $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{1}$ n in allen angewandten Lösungsmitteln beobachtet.

Aus allen Lösungsmitteln wurde das gleiche polymere Product erhalten.

Die Untersuchungen über den Endzustand in den Lösungen des β -Methylesters ergaben die gleichen Resultate, wie die Lösungen des β -Aethylesters.

Ebenso konnte eine Rückbildung von β -Methylester aus seinem polymären Producte in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht beobachtet werden.

Die krystallographischen Messungen des polymeren Methylesters verdanke ich wiederum Herrn Dr. Sommerfeldt.

Die Krystalle sind monoklin-hemiëdrisch und weisen den durch Fig. 1 dargestellten Habitus auf, an welchem die Abweichung von der Holoëdrie dadurch sofort auffällt, dass zu der Mehrzahl der Flächen die Gegenflächen fehlen.

Nur zu einer senkrecht auf der Symetrieebene (010) stehenden und als Basis (001) aufgefassten Fläche ist die Gegenfläche stets vorhanden, zu den vier übrigen Flächen fehlen die Gegenflächen meist vollständig; wenn sie jedoch vorhanden sind, erscheinen sie bedeutend kleiner als die oberen, so dass von den Basisflächen die untere stets grösser ist als die obere.

Nach der Basis sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar. Der Umstand, dass diese Spaltbarkeit ununterbrochen durch den Krystall erfolgt, sowie auch der vollkommen einfache Habitus spricht entschieden dafür, dass die Krystalle homogene Individuen und nicht Zwillinge sind, auch war keine Verschiedenheit der optischen Eigenschaften zwischen centralen und peripherischen Theilen der Krystalle zu constatiren, ausserdem war keinerlei Andeutung von einer polysynthetischen Zwillingsverwachsung aufzufinden (auch nicht bei

den stärksten Vergrößerungen), so dass die bei den Beobachtungen der Interferenzbilder angenommene Einheitlichkeit der Krystalle fraglos erscheint.

Die Winkel zwischen den einzelnen Flächen besitzen folgende Werthe:

$$(001):(111) = 120^{\circ} 58'$$

$$(001):(\bar{1}\bar{1}1) = 122^{\circ} 44'$$

$$(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 103^{\circ} 59'.$$

Aus diesen Winkeln ergeben sich folgende Werthe für die Axenelemente:

$$a:b:c = 1,0319:1:1,1761; \beta \quad 91^{\circ} 54'.$$

Jedoch ist zu bemerken, dass die Flächen nie vollkommen eben waren und daher die Reflexe mit Unsicherheiten von 1° und mehr behaftet waren.

Es kann also das berechnete Axenverhältniss nur eine approximative Gültigkeit besitzen.

Fig. 1.

Es wurde zwischen gekreuzten Nicols durch (001) die Auslöschungsrichtung ermittelt, wobei in Uebereinstimmung mit der monoklinen Symmetrie sich zeigte, dass die Auslöschungsrichtung den Winkel halbirt, welcher zwischen den Schnittkanten der Flächen (111) und $(\bar{1}\bar{1}1)$ liegt.

Dieser Winkel weicht nicht stark von 90° ab und es geht ja auch aus den berechneten Axenelementen hervor, dass die Flächenlagen sich durch eine nur geringe Deformation aus der

oberen Hälfte eines regulären und durch horizontale Würfelflächen abgestumpften Octaëders erzeugt denken lassen.

Ueber die Eigenschaften im convergenten polarisirten Lichte vergl. Phys. Zeitschr., 7. Jahrgang (1906), 207—208.

Veränderung des β -Mesityloxydoxalsäuremethylesters im festen Zustande.

Die Beobachtungen, die mich dazu führten, dass der β -Methylester der Mesityloxydoxalsäure auch im festen Zustande eine chemische Veränderung erleidet, sind folgende: Der Ester wurde, wie erwähnt, aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt. Die noch anhaftenden Reste des Lösungsmittels wurden durch Absaugen entfernt und der so gereinigte Ester über Chlorcalcium getrocknet.

Lässt man den Ester nun im festen Zustande ungefähr acht Tage dem diffusen Tageslichte ausgesetzt stehen, so löst er sich in Ligroin nicht mehr vollständig auf, sondern lässt, allerdings nur in sehr geringer Menge, einen fein krystallinen weissen Rückstand, der sich nach Schmelzpunkt und Krystallhabitus von dem bisher beschriebenen Polymerisationsproducte unterscheidet. Nachdem es mir gelungen war, grössere Mengen dieses Productes zu gewinnen, welches am besten so bewerkstelligt wird, dass man den Ester mittelst eines leicht verdampfenden Lösungsmittels auf einer grossen Fläche in recht dünner Schicht ausbreitet, wurde diese Substanz aus Methylalkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt jetzt unter theilweiser Zersetzung zwischen $236-237^{\circ}$, während der Schmelzpunkt des polymeren Methylesters bei 225° liegt.

0,1101 g gaben 0,2364 CO_2 und 0,0657 H_2O .

	Berechnet für β -Methylester	Gefunden
C	58,80	58,50
H	6,52	6,63

Der neue Körper hat also die gleiche Zusammensetzung wie der β -Methylester.

Die Frage, ob es sich um Polymerie oder Isomerie handelt, wurde durch Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, Lösungsmittel Benzol, entschieden.

Substanz	Benzol	g in 100 ccm	Δ	Molgew.
0,050 g	9,60 ccm	0,520	0,049°	339
	13,50 ccm	0,370	0,035°	338

Das Molekulargewicht des Esters beträgt 184, woraus hervorgeht, dass es sich wiederum um ein Polymerisationsproduct des β -Methylesters von der Formel $(C_9H_{12}O_4)_2$ handelt.

Die Eigenschaften dieses isomeren Polymeren sind ähnlich dem Polymerisationsproducte, das in den Lösungen entsteht.

Es lässt sich schmelzen und sublimiren, zeigt jedoch hierbei keine so grosse Beständigkeit, wie das erste Polymere.

Eisenchloridreaction ist ebenfalls nicht mehr vorhanden.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: In Methyl-, Aethylalkohol und Aether ist es schwer löslich, in Benzol etwas leichter, am reichlichsten löst es sich in Chloroform.

Einfluss des Lichtes auf die Polymerisation des β -Esters im festen Zustande. Schützt man den umkrystallisirten β -Ester vor Lichtwirkung, so findet eine Veränderung nicht statt.

Frisch umkrystallisirter Ester löste sich noch nach drei Wochen langem Aufbewahren im Dunkeln vollständig in Ligroin, es scheint also, dass das Licht diese Polymerisation im festen Zustande hervorruft.

Welche Constitutionsunterschiede diesen beiden isomeren Polymeren zukommen, können erst weitere eingehende Versuche lehren.

Ferner sei noch mitgetheilt, dass beim Aethylester ebenfalls eine Veränderung im festen Zustande festgestellt werden konnte, jedoch ist das Product noch nicht näher untersucht.

Polymerisation des α -Mesityloxydoxalsäuremethylesters.

Der α -Methylester wurde nach den Vorschriften von Claisen aus dem β -Ester dargestellt. Nach der Reinigung schmolz er bei 84°. Zu den Versuchen wurden 1/5 n-Lösungen

verwendet und die Anordnung war genau die gleiche, wie bei den bisherigen Polymerisationsversuchen.

Nach vier Wochen wurde in den Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aether Ausscheidung von Krystallen wahrgenommen, nicht aber in den von Benzol und Chloroform. Die colorimetrische Untersuchung aller angewandten Lösungen ergab die gleichen Resultate wie beim α -Aethylester.

Die Untersuchung der erhaltenen Krystalle ergab, dass es sich um dasselbe Polymerisationsproduct handelt, welches der β -Methylester aus seinen Lösungen liefert. Schmelzp. 225°.

Die Polymerisation konnte in Concentrationen $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{15}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{1}$ n in Methyl- und Aethylalkohol beobachtet werden.

Polymerisation der höheren homologen Ester der Mesityloxydoxalsäure.

Der Zweck dieser Untersuchungen war der, festzustellen, ob bei Belastung des Moleküls durch höhere homologe Gruppen noch Polymerisation stattfindet, und wie hierdurch die Tendenz zur Polymerisation beeinflusst wird.

a) *Mesityloxydoxalsäurepropylester.* Die höheren Homologen der Mesityloxydoxalsäureester waren noch nicht dargestellt worden. Ich stellte dieselben nach den Vorschriften, welche Claisen²⁵⁾ für die Aethyl- und Methylester giebt, her.

Molekulare Mengen Mesityloxyd und Propyloxalat wurden in ätherischer Lösung mit Natrium in berechneter Menge condensirt. Der als ein dunkel gefärbtes Oel erhaltene Ester wurde durch Vacuumdestillation gereinigt, wobei zwischen 120° und 150° unter 20 mm Druck ein gelbliches Oel übergeht, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist das Oel in jedem Verhältniss mischbar. Es zeigt starke rothe Eisenchloridreaction.

²⁵⁾ loc. cit.

Der α -Ester wurde durch das Kupfersalz isolirt. Der ölige Ester giebt mit Kupferacetat ein grünes, krystallines Salz, welches, nachdem es von dem noch anhaftenden Oel befreit war, aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Schmelzp. 126° bis 127° .

Claissen²⁶⁾ hatte festgestellt, dass die Kupfersalze des α -Methyl- und Aethylesters der Mesityloxydoxalsäure mit einem Mol. Wasser krystallisiren, was auch beim Propylester der Fall ist.

0,2035 g gaben 0,3853 CO_2 und 0,1197 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4)_2\text{Cu} + 1 \text{ Mol. H}_2\text{O}$	
C	52,40	51,62
H	6,78	6,59
Cu	12,63	12,38
H_2O	3,59	3,50

Aus der Kupferverbindung wurde der freie α -Ester durch Lösen derselben in Chloroform und Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure als gelblich gefärbtes Oel gewonnen.

Polymerisation des α -Mesityloxydoxalsäurepropylesters. Es wurden nur Versuche mit einem Lösungsmittel ausgeführt und da, wie die bisherigen Versuche lehrten, die Polymerisation über die β -Form erfolgt, so wurde das Lösungsmittel gewählt, welches die schnellste ketisirende Wirkung besitzt, nämlich Methylalkohol. Eine $\frac{1}{5}$ n-Lösung des α -Propylesters, der Wirkung des diffusen Tageslichtes ausgesetzt, ergab bei der von Zeit zu Zeit vorgenommenen colorimetrischen Untersuchung eine Abnahme der Eisenchloridreaction.

Nachdem die Lösung ungefähr drei Monate gestanden hatte, schieden sich beim Eindunsten weisse Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzp. 111° zeigten.

²⁶⁾ loc. cit.

0,1696 g gaben 0,3866 CO₂ und 0,1137 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	
C	61,79	61,91
H	7,54	7,42

Die procentuale Zusammensetzung des entstandenen Productes stimmt mit der des Propylesters überein und die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, Lösungsmittel Benzol, entschied, dass es sich um Polymerie handelt.

Substanz	Benzol	g in 100 ccm	Δ	Molgew.
0,1578 g	9,70 ccm	1,63	0,130°	401

Das Molekulargewicht des einfachen Esters beträgt gemäss der Formel C₁₁H₁₆O₄ 206.

Das Polymere des Propylesters giebt keine Eisenchloridreaction mehr, lässt sich sublimiren, zeigt jedoch keine so grosse Beständigkeit, wie die Producte des Methyl- und Aethylesters, da auftretende Braunfärbung auf eine Zersetzung schliessen lässt. Die Löslichkeitsverhältnisse haben sich insofern verschoben, als der polymere Propylester in Methyl- und Aethylalkohol und Aether ziemlich löslich ist, deswegen wurde er auch nicht aus diesen Lösungsmitteln umkrystallisirt.

b. *Der Mesityloxydoxalsäureamylester.* Der Amylester wurde ganz wie der Propylester mit Amyloxalat hergestellt.

Durch Vacuumdestillation erhält man zwischen 100° und 130° unter 20 mm Druck ein gelbes Oel, welches auch nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt.

Das Oel ist mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform in jedem Verhältniss mischbar, zeigt starke Eisenchloridreaction und giebt mit Kupferacetat ein grünes, krystallines Salz.

Der α -Ester wurde durch Kupferacetat gefällt und das Kupfersalz aus heissem Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des Kupfersalzes liegt zwischen 129° und 130°, bei 115° verliert es ein Mol. Krystallwasser.

Lässt man das Salz längere Zeit über Chlorcalcium stehen, so geht die Farbe in graugrün über.

0,1973 g gaben 0,4014 CO₂ und 0,1299 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₃ H ₁₀ O ₄) ₂ Cu + H ₂ O	
C	55,75	55,49
H	6,79	7,30
Cu	11,63	11,30
H ₂ O	3,21	3,22

Der freie α -Ester wurde aus der Kupferverbindung in der gleichen Weise wie der Propylester gewonnen. Er stellt ein gelbliches, dickflüssiges Oel dar.

Polymerisationsversuche mit dem α -Mesityloxydoxalsäure-amy-lester. Aus dem schon angeführten Grunde wurden wieder Lösungen des Oel's in Methylalkohol angewendet und in der Concentration $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ n der Einwirkung des diffusen Tageslichtes ausgesetzt.

Die Eisenchloridfärbung nahm allmählich ab.

Nachdem die Lösung vier bis fünf Monate gestanden hatte, schied sie beim Eindunsten Krystalle von weisser Farbe ab, welche aus Ligroin umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 113° und 114°.

0,1508 g gaben 0,3572 CO₂ und 0,1143 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	
C	64,95	64,59
H	8,39	8,35

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, Lösungsmittel Benzol, ergab, dass ein Polymeres vorliegt.

Substanz	Benzol	g in 100 ccm	Δ	Molgew.
0,1434 g	9,60 ccm	1,49	0,097°	492

Weitere Bestimmungen ergaben die Werte 500 und 508.

Das Molekulargewicht des Amylesters beträgt gemäss der Formel C₁₃H₂₀O₄ 240.

Der polymere Charakter ist wiederum erwiesen und dem entstandenen Producte ist folgende Formel zuzuschreiben:

Die Eigenschaften dieses polymeren Amylesters gleichen denen des polymeren Propylesters.

Eigenthümlich ist, dass der polymere Propylester schon bei 111° schmilzt, während der Amylester den Schmelzpunkt $113-114^{\circ}$ ergab.

Die Polymerisation wird mithin durch die Einführung höherer homologer Gruppen nicht verhindert.

Was die Tendenz zur Polymerisation anbelangt, so wird man, streng genommen, nur nach genauen quantitativen Messungen darüber Aufschluss geben können.

Vergleicht man jedoch die Zeiträume, in welchen sich grössere Mengen polymerer Producte gebildet haben in gleich concentrirten Lösungen, Methylester 10—12, Aethylester 8, Propylester 90, Amylester 120 Tage, so wird man, obwohl Licht und Temperatur nicht constant erhalten wurden, im allgemeinen von einer Abschwächung der Polymerisationstendenz reden dürfen.

Zusammenfassung der Resultate.

Die colorimetrischen Untersuchungen ergaben, dass der Oxymethylenkampher weder durch stark noch schwach dissociirende Lösungsmittel aus der Enolform in die Ketoform übergeführt wird.

Die β -Mesityloxydoxalsäureester zeigten in Methyl- und Aethylalkohol nach einiger Zeit schwache Eisenchloridfärbungen, während in den Lösungsmitteln Aether, Benzol und Chloroform diese Erscheinung nicht bemerkbar war.

Die α -Formen der Mesityloxydoxalsäureester werden in relativ stark dissociirenden Lösungsmitteln wie Methyl- und Aethylalkohol rasch ketisirt, während in den Lösungsmitteln Aether, Benzol und Chloroform eine Ketisirung wohl stattfindet, jedoch mit viel geringerer Geschwindigkeit.

Die Ketisirung der α -Formen erfolgt am langsamsten in Chloroform.

Es konnte eine chemische Veränderung der Mesityloxydoxalsäureester in Lösung festgestellt werden.

Diese Veränderung besteht in einer Polymerisation.

Die Polymerisation zeigen sowohl die β - wie die α -Formen der Mesityloxydoxalsäureester, und zwar erhält man aus Lösungen der α -Formen das gleiche polymere Product, wie aus Lösungen der betreffenden β -Formen.

Die Polymerisation in Lösungen der α -Formen erfolgt so, dass zunächst unter dem Einflusse des Lösungsmittels die α -Formen ketisirt werden, worauf erst Polymerisation eintritt. Es wurde festgestellt, dass nur die β -Formen als Träger dieser Polymerisationsreaction anzusehen sind.

Die Polymerisation wurde, ausgehend von den β -Formen, in den Lösungsmitteln Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Benzol und Chloroform beobachtet; ausgehend von Lösungen der α -Formen in den gleichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Chloroforms.

Der Einfluss des Lichtes besteht in einer Beschleunigung der Polymerisation.

Die höheren homologen Ester (Propylester und Amylester) der Mesityloxydoxalsäure zeigen ebenfalls Polymerisation, jedoch ist die Geschwindigkeit dieser Reaction durch Einführung dieser höheren homologen Gruppen kleiner.

Ferner wurde festgestellt, dass der β -Mesityloxydoxalsäuremethylester im festen Zustande unter dem Einflusse des Lichtes ebenfalls polymerisirt wird und ein dem Polymerisationsproducte aus Lösungen isomeres Polymeres liefert.

Wie schon erwähnt, hat J. W. Brühl²⁷⁾ bei seinen Untersuchungen über die Mesityloxydoxalsäureester diesen Polymerisationsvorgang in Lösung nicht beobachtet.

Inwieweit nun dieser Polymerisationsvorgang seine Untersuchungen beeinflusst hat, ich meine damit besonders die Versuche, bei welchen eine längere zeitliche Einwirkung der

²⁷⁾ loc. cit.

Lösungsmittel stattfand, lässt sich insofern schwer etwas sagen, als Brühl über die Lichtbedingungen, unter welchen seine Lösungen standen, keine Angaben macht.

Wie aus meinen Versuchen hervorgeht, wird die Polymerisation durch Licht stark beschleunigt, und sollten seine Lösungen, unter welchen manche 61 und 82 Tage aufbewahrt wurden, der Lichtwirkung ausgesetzt gewesen sein, so wäre immerhin mit einer starken Beeinflussung durch den Polymerisationsvorgang zu rechnen.