Aus der hier angeführten Nebeneinanderstellung ist ersichtlich, dass die Beta-Dimethylacrylsäure, nach den Eigenschaften vieler Salze und ebenso nach den Eigenschaften ihrer Bromverbindung zu urtheilen, sich scharf von ihren Isomeren unterscheidet.

Die nähere Bestimmung der Krystallformen der Salze ist von mir unter Mitwirkung des Herrn Assistenten am mineralogischen Cabinet, Alexius Saytzeff, ausgeführt worden, dem ich hiermit meinen Dank ausspreche.

31. Beiträge zur Kenntniss der Diallyloxalsäure;

von

E. Schatzky.

Der Diallyloxalsäureäther, welcher als Ausgangsmaterial zur Ausführung dieser Untersuchung diene, wurde von mir nach der Methode von M. Saytzeff¹⁾ mit folgender Abänderung dargestellt. Das Gemisch von Oxaläther mit Jodallyl wurde auf Zink gegossen und nachher im Wasserbade in einem Kolben mit aufrechtem Kühler so lange erwärmt, bis weiter kein Zurückfallen verdichteter Tropfen bemerkt wurde. Nach Zersetzung des Produktes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure (die letztere wurde genommen, um eine Verseifung des Aethers mit dem ausgeschiedenen Jodzinkoxyd zu verhindern), wurde das Gemisch im Sandbade abdestillirt. Die Ausbeute des Aethers erhöhte sich bei dieser Abänderung von 39⁰/₀ auf 43⁰/₀.

¹⁾ Ann. Chem. 185, 184.

Optische Untersuchung der Diallyloxalsäure.

Angesichts der Constitution der Diallyloxalsäure, als einer Verbindung, die zwei Radicale Allyl enthält, muss das molekulare Brechungsvermögen derselben, wenn man die von Brühl aufgestellte Regel berücksichtigt, ca. vier Einheiten gegen die nach der Theorie berechnete Grösse ergeben.

Zur Untersuchung wurde eine Portion der aus Aether zwei Mal umkrystallisirten Säure verwandt, deren Schmelzpunkt bei 47° lag. Beim Verbrennen dieser Säure mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstromen wurden folgende Resultate erhalten:

0,2276 Grm. der Subst. gaben 0,5092 Grm. CO_2 u. 0,1629 Grm. H_2O .	
Gefunden:	Berechnet für $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{COHCOOH}$:
C 61,01	61,53
H 7,95	7,69

Die Säure wurde unter Mitwirkung des Hrn. J. Kanonikoff untersucht.

Das spezifische Brechungsvermögen des Benzols für den Strahl α des Wasserstoffs $= \frac{n_{\alpha}-1}{\delta} = 0,5643$.

Brechungsindex des Benzols, bezogen auf den unendlichen Strahl $= \frac{A-1}{\delta} = 0,5419$.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Lösung mit dem Sprengel'schen Pyknometer ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 20°		4,8600 Grm.
„ der Lösung „ $18,6^{\circ}$		4,3312 „
Spec. Gew. bei $18,6^{\circ}$ auf Wasser bei 20° bezogen		0,89119
„ „ „ $18,6^{\circ}$ „ „ „ 4° berechnet ¹⁾		0,88981

Bei der Bestimmung des Brechungsvermögens wurden folgende Resultate erhalten.²⁾

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen der organ. Verbindungen, S. 139.

²⁾ Bei der Untersuchung wurden die folgenden Grössen gefunden: Das Minimum der Ablenkung des Strahles α des Wasserstoffs $= 36^{\circ}, 44'$; des Strahles $\beta = 38^{\circ}, 8' 30''$. Der brechende Winkel des Prismas $= 60^{\circ}$.

Für die Lösung:

$C_8H_{12}O_3$	Proc.	t^0	∂^t_4	n_a	n_β	A	B	$\frac{n_{a-1}}{\partial}$	$\frac{A-1}{\partial}$
156	7,08	18,6	0,88981	1,494830	1,51107	1,475135	0,849372	0,55611	0,53397

Für die Säure:

$\frac{n_{a-1}}{\partial}$	$P \frac{n_{a-1}}{\partial}$	R_a	Diff.	$\frac{A-1}{\partial}$	$P \frac{A-1}{\partial}$	R_A	Diff.
0,4487	69,99	64,6	5,39	0,42991	67,07	63,07	4,00

Diallyloxalsaures Ammonium wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf eine wässrige Lösung der Säure bereitet. Die abgedampfte Lösung des Salzes liess man im Exsiccator stehen, bis nach einigen Tagen die dicke Flüssigkeit plötzlich zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Salz ist hygroskopisch und krystallisirt wie aus Wasser, so auch aus Alkohol in gleicher Form und zwar in fächerartig vertheilten, prismatischen Nadeln.

Diallyloxalsaures Natrium wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natrium bereitet. Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in langen, dünnen Nadeln, die sich zu Bündeln und sternartigen Gruppen verbanden, welche wiederum ein enges Geflecht bildeten. Das Salz ist hygroskopisch. Die Krystalle wurden im Exsiccator getrocknet und dann analysirt.

1.	0,3575 Grm. des Salzes verloren bei 115°	0,0615 Grm. H ₂ O.
2.	0,402 " " " " " " 115°	0,0685 " "
Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	C(C ₃ H ₅) ₂ OHCOONa + 2H ₂ O
H ₂ O	17,20	17,03 16,82
1.	0,296 Grm. trocknen Salzes gaben	0,1175 Grm. Na ₂ SO ₄
2.	0,3335 " " " " " " 0,131	" "
Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	C(C ₃ H ₅) ₂ OHCOONa
Na	12,83	12,71 12,92

Diallyloxalsaures Kalium wurde ähnlich, wie das eben beschriebene Salz bereitet. Die wässrige, wie auch die

488 Schatzky: Beiträge z. Kenntn. d. Diallyloxalsäure.

alkoholische, Lösung des Salzes erstarrte nicht im Exsiccator und hinterliess eine syrupartige Flüssigkeit.

Diallyloxalsaures Lithium wurde durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Lithium bereitet. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung des Salzes wurden schuppenartige Krystalle erhalten, welche unter dem Mikroskope als nadelförmige in einzelne Rosetten sich gruppierende Aggregate erschienen.

Das im Exsiccator getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,8844 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0379 Grm. H₂O.
2. 0,4718 „ „ „ „ „ 110° 0,0461 „ „
3. 0,3465 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1150 Grm. Li₂SO₄.
4. 0,4257 „ „ „ „ „ 0,1442 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	9,85	9,77	—	—
Li	—	—	4,21	4,29

Berechnet für:

H ₂ O	10,00	—
Li	—	4,32

Bei Bestimmung der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser wurden folgende Resultate erhalten.

1. 1,155 Grm. bei 23° gesättigter Lösung gaben 0,7087 Grm. wasserfreien Salzes und 0,2301 Grm. Li₂SO₄.
2. 2,0385 Grm. bei 22,5° gesättigter Lösung gaben 1,2487 Grm. wasserfreien Salzes und 0,4231 Grm. Li₂SO₄.

Also 100 Theile Lösung enthalten bei 23° 61,35 Theile und bei 22,5° 61,25 Theile des Salzes.

Das Lithionsalz löst sich schwerer in Alkohol und krystallisirt aus letzterem, ähnlich wie aus Wasser mit 1 Mol. H₂O, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1. 0,265 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0245 Grm. H₂O.
2. 0,334 „ „ „ „ „ 110° 0,0325 „ „
3. 0,2405 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0785 Grm. Li₂SO₄.
4. 0,3015 „ „ „ „ „ 0,0985 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	9,24	9,73	—	—
Li	—	—	4,15	4,12

Berechnet für:

H ₂ O	10,00	—
Li	—	4,32

1,673 Grm. bei 17,5° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,1423 Grm. wasserfreies Salz und 0,048 Grm. Li₂SO₄. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 17,5° 8,51 Theile des Salzes.

Diallyloxalsaures Silber ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Salz zersetzt sich schnell und konnte darum nicht näher untersucht werden.

Diallyloxalsaures Calcium scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Kruste ab, welche 2 Mol. H₂O enthält.

1. 0,4255 Grm. des Salzes verloren bei 115° 0,0391 Grm. H₂O.
2. 0,3565 „ „ „ „ „ 115° 0,0335 „ „
3. 0,3864 „ „ trocknen Salzes gaben 0,1488 Grm. CaSO₄.
4. 0,3230 „ „ „ „ „ 0,1240 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	9,19	9,39	—	—
Ca	—	—	11,35	11,29

Berechnet für:

H ₂ O	9,32	—
Ca	—	11,42

1. 1,4105 Grm. bei 22,5° gesättigter wässriger Lösung gaben nach Abdampfen 0,0796 Grm. wasserfreies Salz und 0,0304 Grm. CaSO₄. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22,5° 5,64 Theile des Salzes.

2. 1,8205 Grm. bei 21,5° gesättigter wässriger Lösung gaben 0,1008 Grm. wasserfreies Salz und 0,0390 Grm. CaSO₄. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21,5° 5,53 Theile des Salzes.

Das Calciumsalz löst sich leichter in Alkohol und krystallisirt aus letzterem mit 2 Mol. H₂O als Kruste, die, unterm Mikroskop gesehen, als kleine, stark zugespitzte, drusenbildende Prismen erscheint.

1. 0,2161 Grm. des Salzes verloren bei 115° 0,0201 Grm. Wasser.
2. 0,3541 „ „ „ „ „ 115° 0,0325 „ „
3. 0,1960 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0755 Grm. CaSO₄.
4. 0,3216 „ „ „ „ „ 0,1232 „ „

490 Schatzky: Beiträge z. Kenntn. d. Diallyloxalsäure.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	9,30	9,17	—	—
Ca	—	—	11,32	11,25
	Berechnet für:			
	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \quad [\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Ca}$			
	9,32	—	—	—
	—	—	11,42	—

1,349 Grm. bei 19° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,2011 Grm. wasserfreies Salz und 0,078 Grm. CaSO₄. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 19° 14,90 Theile des Salzes.

Diallyloxalsaures Baryum scheidet sich aus der wässrigen Lösung amorph ab; unter dem Mikroskop aber sind kleine Nadeln zu bemerken. Aus Alkohol setzt es sich in langen Nadeln ab, welche sich in Bündeln gruppieren. Die Krystalle sind wasserfrei, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

	1.	0,5500 Grm. des Salzes gaben 0,2885 Grm. BaSO ₄ .
	2.	0,7015 „ „ „ „ 0,3635 „ „
	Gefunden:	
	1.	2.
	Berechnet für:	
	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Ba}$	
Ba	30,50	30,46
		30,64

1. 3,3605 Grm. bei 17° gesättigter wässriger Lösung gaben 0,2526 Grm. wasserfreies Salz und 0,1305 Grm. BaSO₄. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 17° 7,51 Theile des Salzes.

2. 4,0525 Grm. bei 17° derselben Lösung gaben 0,3045 Grm. wasserfreies Salz und 0,1575 Grm. BaSO₄. Also 100 Theile Lösung bei 19° enthalten 7,51 Theile des Salzes.

3. 1,491 Grm. bei 19° gesättigter alkoholischer (90% nach Tralles) Lösung gaben 0,1305 Grm. BaSO₄. Also 100 Theile Lösung bei 19° enthalten 16,78 Theile wasserfreies Salz.

Diallyloxalsaures Magnesium scheidet sich aus wässriger Lösung als porcellanartige Kruste ab, die unterm Mikroskop als dicht verfilzte Nadeln erschien. Das Salz ist wasserfrei.

	1.	0,3325 Grm. des Salzes gaben 0,0385 Grm. MgO.
	2.	0,4025 „ „ „ „ 0,0475 „ „
	Gefunden:	
	1.	2.
	Berechnet für:	
	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Mg}$	
Mg	6,94	7,08
		7,18

Löslichkeit des Magnesiumsalzes in Wasser:

1. 2,418 Grm. bei 20° gesättigter Lösung gaben 0,0675 Grm. MgO.
Also 100 Theile Lösung enthalten bei 20° 23,30 Theile wasserfreien Salzes.

2. 3,231 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,0932 Grm. MgO.
Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 24,08 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Blei wird als pflasterartige Masse durch Sättigen der warmen Lösung der Säure mit PbCO_3 erhalten. Aus der getrockneten Masse kann man das diallyloxalsaure Blei vollständig mit Alkohol extrahiren. Aus gesättigter wässriger Lösung krystallisirt das Salz im Exsiccator in der Form, wie solche von M. Saytzeff beschrieben wurde, und hat den Schmelzpunkt $93^\circ\text{--}94^\circ$. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche erst unter gleichzeitiger Zersetzung des Salzes entfernt werden können. Als Bleigehalt des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes ergab sich folgender:

1.	0,8155	Grm. des Salzes	gaben	0,446	Grm. PbSO ₄ .
2.	0,3005	„ „ „	„	0,164	„ „
	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.		[C(C ₆ H ₅) ₂ OHCOO] ₂ Pb + 2 H ₂ O	
Pb	37,85	37,31		37,43	

Löslichkeit des Bleisalzes in Wasser:

1. 5,2525 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,2002 Grm. des Salzes und 0,1100 Grm. PbSO_4 . Also 100 Theile Lösung enthalten 3,56 Theile wasserfreien Salzes.

2. 4,685 Grm. bei 23° gesättigter Lösung gaben 0,1845 Grm. Salz und 0,1005 Grm. PbSO_4 . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 23° 3,67 Theile wasserfreien Salzes.

Das Salz ist leichter löslich in Alkohol und wird aus letzterem in langen, dünnen Nadeln erhalten. Es enthält ebenfalls 2 Mol. Wasser und ist vollständig identisch mit dem aus wässriger Lösung erhaltenen Bleisalz, schmilzt bei 93°—94°, verliert auch nicht ohne Zersetzung sein Krystallwasser.

1. 0,5685 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,3105 Grm. PbSO_4 .

2. 0,4615 Grm. des Salzes gaben 0,2515 Grm. PbSO_4 .

492 Schatzky: Beiträge z. Kenntn. d. Diallyloxalsäure.

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$
Pb	37,30	37,22
		37,43

Löslichkeit des Bleisalzes in Alkohol (90⁰/o)

1,3245 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen und Trocknen im Exsiccator 0,1495 Grm. des Salzes und 0,0815 Grm. PbSO_4 . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 10,54 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Kupfer wurde aus der Säure und Kupfercarbonat dargestellt; es schied sich aus wässriger Lösung beim Eindampfen in Krusten ab, welche, im Exsiccator stehend, sich nach einigen Tagen in eine weiche, federartige Masse von schmutziggrüner Farbe verwandelten (mikroskopisch kleine Nadeln). Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,2675 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,0545 Grm. CuO .

2. 0,3785 Grm. des Salzes gaben 0,08 Grm. CuO .

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Cu}$
Cu	16,26	16,85
		16,97

1. 7,548 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben 0,1205 Grm. trocknen Salzes und 0,0255 Grm. CuO .

2. 5,4865 Grm. bei 23,5° gesättigter Lösung gaben 0,1215 Grm. trocknen Salzes und 0,0256 Grm. CuO . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21° 1,59 Theile und bei 23,5° 2,21 Theile wasserfreien Salzes.

Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man das Kupfersalz in Form einer körnigen, grünen Masse, welche sogar unter dem Mikroskope keine Krystallisation zeigt. Das im Exsiccator getrocknete Salz verliert bei 110° an Gewichte; jedoch erhielt ich keine constanten Zahlen.

1. 0,2815 Grm. bei 110° getrockn. Salzes gaben 0,059 Grm. CuO

2. 0,2385 " " 110° " " " 0,0495 " "

Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Cu}$
Cu	16,74	16,56
		16,97

Löslichkeit des Kupfersalzes in 90 procent. Alkohol:

2,053 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben nach Abdampfen 0,2475 Grm. des Salzes und 0,0521 Grm. CuO . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 12,05 Theile wasserfreien Salzes.

Diallyloxalsaures Cadmium scheidet sich aus wässriger Lösung in traubenartigen Aggregaten ab, welche unter dem Mikroskope aus radial gruppierten Nadeln bestehen, die concentrische Schichten bilden.

1.	0,2892	Grm. des Salzes verloren bei 110°	0,012	Grm. H ₂ O.
2.	0,301	„ „ „ „ „ 110°	0,013	„ „
3.	0,2772	„ „ trocknen Salzes gaben	0,0835	„ CdO.
4.	0,2880	„ „ „ „ „	0,0881	„ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	4,14	4,31	—	—
Cd	—	—	26,33	26,70

Berechnet für:

4,09

26,54

Löslichkeit des Cadmiumsalzes in Wasser:

1. 1,6255 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,282 Grm. wasserfreies Salz und 0,0848 Grm. CdO.

2. 1,25 Grm. bei 22,5° gesättigter Lösung gaben 0,2145 Grm. wasserfreien Salzes und 0,0645 Grm. CdO. Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 16,73 Theile und bei 22,5° 17,16 Theile wasserfreien Salzes.

Bei langsamem Abdampfen der alkoholischen Lösung erhielt man das Salz in Krystallen (unter dem Mikroskope lange, sternartige Gruppen bildende Nadeln). Es enthielt 1 Mol. Wasser, was aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

1.	0,3545	Grm. des Salzes verloren bei 110°	0,014	Grm. H ₂ O.
2.	0,2965	„ „ „ „ „ 110°	0,015	„ „
3.	0,3405	„ „ trocknen Salzes gaben	0,1025	„ CdO.
4.	0,2850	„ „ „ „ „	0,0855	„ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H ₂ O	3,95	3,87	—	—
Cd	—	—	26,31	26,24

Berechnet für:

4,09

26,54

Löslichkeit des Salzes in Alkohol (90^o/_o):

1,7505 Grm. bei 21° gesättigter Lösung gaben 0,1122 Grm. CdO.
Also 100 Theile Lösung enthalten bei 21° 21,12 Theile wasserfreien Salzes.

494 Schatzky: Beiträge z. Kenntn. d. Diallyloxalsäure.

Diallyloxalsaures Zink wurde durch Sättigen der Säure mit ZnCO_3 , sowie durch Fälln des diallyloxalsauren Ammoniums mit ZnSO_4 dargestellt. Das nach der ersten Methode bereitete Salz scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer Kruste ab.

1. 0,4536 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0295 Grm. Wasser.
2. 0,4240 „ „ trocknen Salzes gaben 0,0900 „ ZnO .

Gefunden:

	1.	2.
H_2O	6,50	—
Zn	—	17,02

Berechnet für:

$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Zn} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Zn}$
6,71	—
—	17,33

Löslichkeit des Zinksalzes in Wasser:

2,06 Grm. bei 22° gesättigter Lösung gaben 0,001 Grm. ZnO . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 22° 0,28 Theile wasserfreien Salzes. Das Salz ist in Alkohol auch sehr schwer löslich.

Das durch Fälln erhaltene Zinksalz erscheint in weissen grossen Flocken (unter dem Mikroskope kleine Kügelchen). Das Salz ist wasserfrei.

1. 0,3335 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben 0,071 Grm. ZnO .
2. 0,2798 Grm. desselben Salzes gaben 0,0623 Grm. ZnO .

Gefunden:

Berechnet für:

	1.	2.	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{OHCOO}]_2\text{Zn}$
Zn	17,16	17,83	17,33

3,1520 Grm. bei 20° gesättigter, alkoholischer Lösung (90% nach Tralles) gaben 0,0030 Grm. ZnO . Also 100 Theile Lösung enthalten bei 20° 0,43 Theile wasserfreien Salzes.

Das Verhalten des diallyloxalsauren Aethyls gegen Brom. Auf ein Molekül des Aethers wurden etwas mehr als vier Atome Brom genommen. Die ätherische Lösung des diallyloxalsauren Aethyls vereinigt sich mit Brom, besonders beim Zugiessen der ersten Hälfte, mit grosser Energie. Das Bromür wurde im Vacuum über ungelöschten Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Die Wägung ergab folgende Resultate:

Aether	5,880	Grm.
Quantität des angewandten Broms	11,0000	„
„ „ gebundenen „	10,6025	„
Berechnet für die Verbindung $C_{10}H_{16}Br_4O_3$	10,2260	„

Die Analysen dieser Bromverbindung ergaben folgende Zahlen:

1.	0,8535	Grm. der Substanz gaben	1,2635	Grm. AgBr.
2.	0,6985	„ „ „ „	1,0295	„ „
		Gefunden:	Berechnet für:	
	1.	2.	$C_{10}H_{16}Br_4O_3$	
Br	62,98	62,70	63,49	

Hieraus folgt, dass der Aether vier Atome Brom gebunden hat.

Das Bromür stellt eine dicke, durchsichtige, bräunlichgelbe Flüssigkeit dar, welche auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte.

Verhalten der Diallyloxalsäure gegen Chlorwasserstoff. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit HCl unter Abkühlung gesättigt, und das Gemisch mit Aether ausgezogen. Beim Stehen über H_2SO_4 und CaO wurde eine dicke Flüssigkeit von Syrupeconsistenz erhalten, die in der Kälte nicht erstarrte.

1.	0,6208	Grm. der Substanz gaben	0,7770	Grm. AgCl.
2.	0,5290	„ „ „ „	0,6511	„ „
		Gefunden:	Berechnet für:	
	1.	2.	$C(C_3H_5Cl)_2OHCOOH$	
Cl	30,97	30,43	31,00	

Die erhaltenen Resultate lassen sich also auf ein Verbindung der Diallyloxalsäure mit 2 Mol. HCl zurückführen.

Die Verbindung der Diallyloxalsäure mit Brom erhält ein besonderes Interesse nach den von Fittig veröffentlichten Arbeiten über die sogenannte Lactone, welche aus den Produkten der Einwirkung von Brom und Bromwasserstoff auf ungesättigte Säuren sich darstellen lassen. Um die Frage zu entscheiden, ob in der Verbindung der Diallyloxalsäure mit Brom eine dem bei der Verbindung

der Diallylessigsäure mit Brom von Hjelt¹⁾ erhaltenen Lakton analoge Substanz enthalten ist, wurde von mir die Prüfung des Verhaltens der Diallyloxalsäure gegen Brom folgendermaassen ausgeführt. In die Lösung von 3,443 Grm. der Diallyloxalsäure in Aether wurde bei gehöriger Abkühlung Brom eingetröpfelt (auf 1 Mol. der Säure wurden etwas mehr, als 4 Atome Br genommen) und im Vacuum über H_2SO_4 und CaO stehen gelassen. Die letzte Wägung ergab, dass 3,443 Grm. der Säure 6,2 Grm. Brom gebunden hatten (nach der Berechnung für die Verbindung $C_8H_{12}Br_4O_3$ 7 Grm. Br.). Das gebildete Produkt zerfällt partiell unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Bei der Bestimmung des Broms in diesem Produkte wurden folgende Zahlen erhalten:

1.	0,4755 Grm. der Substanz gaben	0,7352 Grm. AgBr.
2.	0,5064 „ „ „ „	0,7805 „ „
Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$C_8H_{12}Br_4O_3$, $C_8H_{11}Br_3O_3$
Br	65,78 65,58	67,22 60,60

Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit Aether ausgezogen und nach Abdampfen des Aethers im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt. Bei der Bestimmung des Broms im erhaltenen krystallinischen Produkte wurden dem vorausgesetzten Tribromoxylacton entsprechende Resultate erhalten:

1.	0,4865 Grm. der Substanz gaben	0,6884 Grm. AgBr.
2.	0,5125 „ „ „ „	0,7195 „ „
Gefunden:		Berechnet für:
1.	2.	$C_8H_{11}Br_3O_3$
Br	60,2 59,72	60,75

Das Produkt reagirt neutral, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die aus Aether zweimal umkrystallisirte Substanz bildet mikroskopische, kleine Nadeln, welche bei 42° — 43° schmelzen und bei 30° wieder erstarren. Das Produkt reagirt mit kohlensaurem Natron langsam und schwach.

¹⁾ Ann. Chem. 216, 73.

Nach fünfstündigem Kochen von 5 Grm. des Bromürs mit 10 Grm. in wenig Wasser gelöstem kohlensauren Natron entwickelte sich eine geringe Menge von CO_2 und das Bromür blieb fast ungelöst.

Die Brombestimmung in dem ungelösten Produkte ergab 54,90% Brom (0,8475 Grm. der Substanz gaben 1,098 Grm. AgBr).

Ueber das Verhalten des Lactons gegen schwaches und starkes Aetzkali erhielt ich leider keine bestimmten Resultate. Der im KHO (20 Grm. KHO und 200 Grm. H_2O) nach zwei Tagen beim Schütteln bei 35° gelöste Theil des Lactons wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb ein bräunlich-gelbliches Produkt, welches 38,23% Br enthielt. (0,6657 Grm. der Substanz gaben 0,5983 Grm. AgBr). Starke wässrige Lösung von KHO nahm das Lacton vollständig auf, wobei sich die Mischung erwärmte. Nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether konnten nur Spuren einer Säure erhalten werden. Um das Hauptprodukt der Reaction zu isoliren, wurde das Gemisch mit KHO neutralisirt, zur Trockne abgedampft und in heissem Alkohol gelöst. Nach Ausscheidung des Bromkaliums hinterblieb eine dicke Flüssigkeit. Die letztere wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit AgNO_3 gefällt, und der Niederschlag mit H_2S behandelt. Die wässrige Lösung wurde vom Ag_2S abfiltrirt und abgedampft, wobei eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Säure resultirte, die unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff partiell zerfiel. Die Brombestimmung dieser Säure ergab 26,20% (0,6578 Grm. gaben 0,4053 Grm. AgBr). Die erhaltene Menge des Produkts war aber zu gering, um eine eingehendere Untersuchung vorzunehmen.

Zwar ist die Einwirkung von KHO auf Tribromoxylacton nicht näher untersucht worden, dennoch kann als erwiesen betrachtet werden, dass die Reaction von Brom mit Diallyloxalsäure, gleich wie bei der Diallylessigsäure vor sich geht, nämlich: dass sich zuerst ein Additionsprodukt — Tetrabromdiallyloxalsäure und dann, durch

498 Schatzky: Beiträge z. Kenntn. d. Diallyloxalsäure.

Abspaltung von Bromwasserstoff, ein Tribromoxylacton nach folgender Gleichung gebildet hat.

Ueber die Umwandlung der Diallyloxalsäure in Diallylessigsäure.

Bei Reduction der Diallyloxalsäure wurde anfangs durch Einwirkung von Jodwasserstoff Joddiallylessigsäure erhalten, welche sodann mit Natriumamalgam behandelt wurde. Die Bedingung zur grösseren Ausbeute an dem Jodprodukt besteht in längerem Stehen eines Gemisches der Diallyloxalsäure mit wässrigem rauchendem Jodwasserstoff: 17 Grm. Diallyloxalsäure und 45 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure gaben bei fünftägigem Stehen 24 Grm. krystallinischen Produktes.

0,7026 Grm. dieser Substanz gaben 0,6201 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{JCOOH}$
J	47,69	47,74

Die Krystalle dieser Säure waren gelblich gefärbt; sie sind unlöslich in Jodwasserstoffsäure und Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die alkoholische Lösung dieser Säure wurde mit Natriumamalgam unter Zusatz von H_2SO_4 oder besser unter Zusatz von HCl behandelt, wobei ein angenehmer Geruch bemerkt wurde. Die von dem ausgeschiedenen Quecksilber befreite Flüssigkeit wurde mit KOH verseift und nach Abdestilliren des Spiritus mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Das übergehende Oel wurde mit Aether aus dem wässrigen Destillate ausgezogen

und nach Entfernen des Aethers über H_2SO_4 getrocknet und dann fractionirt, wobei als Hauptportion eine Fraction von dem Siedepunkte 220° — 230° erhalten wurde. Diese Portion wurde in Calciumsalz mittelst CaCO_3 übergeführt, wobei sich das Salz in dünnen Blättchen aus der wässrigen Lösung ausschied.

Die Analysen des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes gaben folgende Resultate:

1. 0,2301 Grm. des Salzes gaben 0,0863 Grm. CaSO_4 .
2. 0,1967 „ „ „ „ 0,0746 „ „
3. 0,5942 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 1,1047 Grm. CO_2 , 0,3791 Grm. H_2O und 0,1655 Grm. CaCO_3 . Nach dem Glühen des CaCO_3 mit Schwefelsäure bekam ich 0,2219 Grm. CaSO_4 . Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus CaCO_3 zu der bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2 , so erhält man 1,1775 Grm. CO_2 .

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$[\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{HCOO}]\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$
C	—	—	54,07	54,23
H	—	—	7,08	7,34
Ca	11,03	11,15	11,14 (10,98) ¹⁾	11,29

Das Silbersalz wurde durch Fällung der wässrigen Lösung des Calciumsalzes mit AgNO_3 bereitet. Der weisse Niederschlag ist genügend lichtbeständig und besteht aus kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskope aus fächerartig vertheilten, feinen Nadeln zusammengesetzt sind.

1. 0,2048 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0891 Grm. Ag.
2. 0,1924 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0836 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{HCOOAg}$
Ag	43,50	43,38	43,72

In Anbetracht aller oben angeführten Thatsachen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die von mir erhaltene Säure mit der von Wolf²⁾, Reboul³⁾, sowie

¹⁾ Die eingeklammerte Zahl ist aus dem CaSO_4 berechnet.

²⁾ Ann. Chem. **201**, 45.

³⁾ Compt. rend. **84**, 1233.

500 Schatzky: Ueb. die Darstellung von Oxalsäureäther.

Conrad und Bischoff¹⁾ erhaltenen Diallylessigsäure identisch ist. Da die Constitution der Diallylessigsäure auf Grund ihrer Bildungsweise und ihrer Oxydationsreactionen vollständig festgestellt ist, so muss die Diallyloxalsäure auch der Analogie nach folgende Constitutionsformel haben:

Die bei der Oxydation der Diallyloxalsäure erhaltenen Resultate werden nach genauerer Untersuchung veröffentlicht werden.

32. Ueber die Darstellung von Oxalsäureäther;

von

E. Schatzky.

Bei Vergleichung der Ausbeute des von mir nach verschiedenen Methoden dargestellten Oxaläthers wurden nach der Methode von Kekulé 17,46% — nach der von Mitscherlich — 23,60% und nach der von Löwig — 33,4% der berechneten Menge erhalten.

Bekanntlich wird nun bei der Löwig'schen Methode, neben dem Oxalsäureäther auch noch Ameisensäureäther erhalten, welcher letztere nach der Meinung von Cahours und Demarçay²⁾ durch Zersetzung des anfänglich gebildeten sauren Oxaläthers entsteht.

¹⁾ Ann. Chem. **204**, 173.

²⁾ Bull. **27**, 510.