Ueber den Dioxalbernsteinsäureester;
von *Wilhelm Wislicenus* und *August Boeckler*¹⁾.

Die Vorbedingung für die Ketonsäureestersynthesen ist bekanntlich die Anwesenheit eines reactionsfähigen Methens ($-\text{CH}^2-$), in das die Ester der starken organischen Säuren (Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Phtalsäure, Dioxalbernsteinsäure u. a.) unter dem Einflusse von Natriumäthylat eingreifen. Reactionsfähig wird das Methen durch die Nachbarschaft einer negativen Atomgruppe (COOC_2H_5 , CN , CO u. s. w.²⁾). Diese Bedingung (die Anwesenheit der $-\text{CH}_2-$ Gruppe) ist nun zwar nothwendig³⁾ aber nicht hinreichend.

Es hängt die Reactionsfähigkeit nämlich nicht nur von der Natur des ersten, sondern auch des zweiten Substituenten des Methens ab und es scheint, als ob an dieser zweiten Stelle positive Gruppen günstig, negative dagegen ungünstig sind. Während z. B. Oxalester leicht mit Essigester und seinen Homologen reagirt, wo also die zweite Stelle der Methengruppe durch Wasserstoff oder Alkylreste ersetzt ist, findet auf Malonsäureester $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ nur eine geringe Einwirkung⁴⁾ statt. In diesem Falle ist das theilweise Versagen der Reaction leicht verständlich, da ja der Malonsäureester mit

¹⁾ An den ersten Versuchen zu dieser Arbeit hat sich der im vorigen Jahre verstorbene Dr. Max Scheidt, früher langjähriger Assistent am chemischen Laboratorium zu Würzburg, betheiligt.

W. Wislicenus.

²⁾ Die Zahl dieser negativen Atomgruppen lässt sich noch sehr erweitern, so scheinen sich z. B. Nitroäthane mit Oxalester und Ameisensäureester zu vereinigen. Besonders auffallend ist die Condensationsfähigkeit von Oxalester und Ameisensäureester mit Phtalid, Chinaldin und ähnlichen Substanzen.

³⁾ Mit Isobuttersäureester, das ist der CH -Gruppe, reagirt Oxalester wie bekannt nicht. Aehnliche Erfahrungen machte Claisen bei analogen Ketonen.

⁴⁾ Es war nur eine ziemlich kleine Menge eines die Eisenchloridreaction liefernden Körpers entstanden.

Natriumäthylat ein Natriumderivat bildet, das dann kein CH_2 mehr enthält. Für andere Fälle ist indessen diese einfache Erklärung nicht möglich. So scheint Oxalester sich nur in sehr geringem Betrage mit Chloressigsäureester und Glycolsäureester zu verbinden, Ester, in denen die zweite Stelle der Methengruppe durch Cl oder Hydroxyl ersetzt ist. Es konnten zwar in allen diesen Fällen kleine Mengen der zu erwartenden Ester isolirt werden, der grösste Theil des Oxalesters erschien aber beim Verarbeiten als Oxalestersäure $\text{COOH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, die (abgesehen von den immer ausgeführten Analysen) durch ihren Siedepunkt (117° bei 15 mm) und durch ihre Eigenschaft, sich beim Stehen an feuchter Luft in Krystalle von Oxalsäure zu verwandeln, leicht erkannt werden konnte. Ihr Auftreten kann geradezu als ein Beweis für die unvollständige Condensation bei den Oxalestersynthesen dienen.

Nach diesen Erörterungen bietet der Bernsteinsäureester die Möglichkeit zum Eingreifen des Oxalesters offenbar zweimal. Wenn man — dieser Voraussetzung entsprechend — zwei Moleküle Oxalester, zwei Moleküle Natriumäthylat und ein Molekül Bernsteinsäureester auf einander einwirken lässt, so entsteht in der That die Natriumverbindung des *Dioxalbernsteinsäureesters*⁵⁾. Sieht man der Einfachheit halber von der Anwesenheit und Wirkungsweise des Natriumäthylates ab, so lässt sich die Synthese durch folgende Gleichung darstellen:

Seiner Constitution nach ist der Dioxalbernsteinsäureester ein Analogon des durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichneten Diacetbernsteinsäureesters:

⁵⁾ Eine kurze Bemerkung über diesen Gegenstand ist vor einigen Jahren in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 889 veröffentlicht worden.

zu welchem er in demselben Verhältnisse steht, wie der Oxalessigester zum Acetessigester. Diese Analogie tritt auch in dem Verhalten deutlich hervor. Andererseits zeigt aber der Dioxalbernsteinsäureester viel stärker saure Eigenschaften⁶⁾, was ja im Hinblick auf die Anhäufung negativer Gruppen im Molekül leicht erklärlich ist. Im Zusammenhange damit steht auch die Unmöglichkeit, den Dioxalbernsteinester in analoger Weise wie den Diacetbernsteinsäureester — nämlich durch Einwirkung von Jod auf Natriumoxalessigester — zu bereiten. Der letztere wird von Jod unter den Bedingungen der Diacetbernsteinsäureestersynthese nur zum kleinsten Theile angegriffen, was eben auch durch die stärker saure Natur des Oxalessigesters seine einfache Erklärung findet.

Der Dioxalbernsteinsäureester ist ein Oel, das bisher nicht in völlig analysenreinem Zustande hat erhalten werden können. Gleichwohl ist es gelungen, seine Existenz und die Richtigkeit der angegebenen Formel zu beweisen und zwar durch die „Kohlenoxydspaltung“, die der ölige Ester bei der Destillation unter vermindertem Drucke erleidet. Er zerfällt dabei in Kohlenoxyd und Aethantetracarbonsäureester⁷⁾.

⁶⁾ Ich zweifle deshalb nicht daran, dass das Verhalten des Dioxalbernsteinsäureesters auch noch in anderen als den untersuchten Fällen besser mit der Hydroxylformel

in Einklang steht. Je stärker sauer diese Ketonssäureester sind, desto entschiedener sprechen die Reactionen, die man zur Entscheidung zwischen den tautomeren Formeln zu benutzen pflegt, für die Hydroxylformel. Die Schwierigkeit besteht aber darin, dass wir thatsächlich allmählich oder besser schrittweise Aenderungen in den Eigenschaften der verschiedenen hier in Betracht kommenden Verbindungen beobachten, während unsere Formeln eine scharfe Scheidung in Keton- und Hydroxylverbindungen fordern, die in Wirklichkeit nicht existirt.

⁷⁾ W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 792.

14 *Wislicenus u. Boeckler, Dioxalbernsteinsäureester.*

Bei gewöhnlicher Temperatur und besonders leicht in Form seiner Mononatriumverbindung verändert er sich in anderer Weise. Er spaltet Alkohol ab und geht in einen schön kristallisierenden Körper über, der deshalb auch das am leichtesten zu fassende Product der Einwirkung von zwei Molekülen Oxal- ester auf ein Molekül Bernsteinsäureester ist. Der Vorgang, den die Gleichung

wiedergibt, ist kaum anders aufzufassen als eine Lactonisirung des Dioxalbernsteinsäureesters in folgender Weise:

Wir nennen diese Verbindung *Dioxalbernsteinsäurelactonester*. Die Beobachtungen stimmen aufs beste mit der angegebenen Formel überein, die natürlich auch durch die tautomere:

ersetzt werden kann. Hierzu sei nur bemerkt, dass eine nochmalige Lactonbildung im Molekül, die nach dieser Formel erwartet werden sollte, bisher nicht bemerkt worden ist.

Die Abspaltung von Alkohol aus dem Dioxalbernsteinester erinnert an das analoge Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters, wenn man diesen auf 170—190° erhitzt:

Knorr⁸⁾, der diese Reaction eingehend studirt hat, nennt die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ Isocarbopyrotritsäureester und hat unentschieden gelassen, ob derselbe als Lacton oder als Penta- methylenderivat aufzufassen sei. Der Eine von uns hat früher darauf hingewiesen⁹⁾, dass bei der analogen Veränderung des

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 158.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 890.

Dioxalbernsteinsäureesters die Bildung eines Pentamethylderivates nicht angenommen werden kann. In neuester Zeit haben Knorr und Haber¹⁰⁾ — durch ein genaueres Studium der Salze der Isocarbopyrotritisäure veranlasst — der Lactonformel

den Vorzug gegeben. Die in den Formeln ausgedrückte Aehnlichkeit des Isocarbopyrotritisäureesters mit dem Dioxalbernsteinsäurelactonester tritt auch in dem Verhalten der beiden Substanzen zu Tage. Vor allem sind es die reducirenden Eigenschaften, die beiden gemeinsam sind und ferner die Unfähigkeit zur Dilactonbildung¹¹⁾.

Wenn sich die a. a. O. dargelegten Betrachtungen über den Isocarbopyrotritisäureester von Knorr und Haber als zutreffend erweisen, so würde aus dem letzteren Umstande für den Dioxalbernsteinsäurelactonester folgende Raumformel zu folgern sein:

Der ungesättigte Lactonring

der den beiden Substanzen gemeinsam ist, ist schon in einer ziemlich grossen Anzahl von Verbindungen angenommen worden und scheint überhaupt leicht aus γ -Ketonsäuren zu entstehen¹²⁾.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1151.

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1160.

¹²⁾ Vergl. z. B. das Angelicalacton, Wolff, diese Annalen **229**, 249; die Ketolactonsäure, Young, diese Annalen **216**, 26; das Mesiton-säurelacton, Anschütz, diese Annalen **247**, 108; die Akon-

Die Lactonisierung des Dioxalbernsteinsäureesters erfolgt leichter als beim Diacetbernsteinsäureester und es ist aus diesem Grunde bisher nicht möglich gewesen, die gewöhnlichen γ -Diketonreactionen (Bildung von Furfuran-, Pyrrol- und Thiophenderivaten) in glatter Weise zu erhalten. Die nachstehende Untersuchung beschäftigt sich dementsprechend der Hauptsache nach mit dem *Dioxalbernsteinsäurelactonester*. Dieser ist durch seine stark sauren Eigenschaften ausgezeichnet; er bildet eine aus Wasser umkrystallisirbare Mononatriumverbindung, die durch Essigsäure nicht zerlegt wird. Durch überschüssiges Alkali wird er beim Kochen im Sinne der „Säurespaltung“ der β -Keton-säureester in Oxalsäure und Bernsteinsäure zerlegt. Durch vorsichtige Anwendung von Alkali gelingt es jedoch, eine Carbäthoxylgruppe zu verseifen und auf diese Weise eine Ester-säure zu erhalten, der wahrscheinlich folgende Formel zukommt:

Lässt man auf das Natriumsalz dieser Säure (sie vermag zwei Atome Wasserstoff durch Natrium zu ersetzen) ein weiteres Molekül Alkali einwirken, so wird die Lactonbindung gesprengt¹³⁾:

Diese Säure krystallisirt mit drei Molekülen Krystallwasser und geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und erneueter Schliessung des Lactonringes wieder in die erste Säure über. Weiter lässt sich die Verseifung, wie es scheint, nicht treiben,

säure, Beer, diese Annalen **216**, 77; ferner Feist, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 763; Baeyer und Rupe, diese Annalen **256**, 22 (Mucolactonsäure); Anschütz und Montfort, Diphenyl-crotolacton, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 63; u. s. w.

¹³⁾ Die Formeln sind eventuell durch die tautomeren zu ersetzen.

da dann der Zerfall in Oxalsäure und Bernsteinsäure erfolgt. Die Sprengung und Schliessung des Lactonringes lässt sich durch eine eigenthümliche Farbenreaction leicht verfolgen. Alle in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Ester und Säuren reduciren in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung Kupferoxyd zu Oxydul und Quecksilberchlorid zu Calomel. Wenn man die letztere Reaction mit jenen Verbindungen anstellt, die keine Lactonbindung enthalten, so färbt sich die Lösung tief dunkelroth. Bei den Lactonkörpern beobachtet man unter gleichen Umständen gar keine oder nur eine blasse rothe Färbung. Intensiver wird diese, wenn man vorher mit etwas Alkali kurze Zeit erwärmt und wieder schwach mit Essigsäure ansäuert — ein Zeichen, dass es wirklich die Sprengung des Lactonringes ist, die jene prachtvoll rothe Farbenreaction mit Quecksilberchlorid verursacht.

Darstellung des Dioxalbernsteinsäureesters.

Um die in der Gleichung

dargestellte Synthese der Natriumverbindung des Dioxalbernsteinsäureesters durchzuführen, wird wie bei der Synthese des Natriumoxalessigesters verfahren¹⁴⁾, indem man das von Claisen empfohlene trockne Natriumäthylat benutzt. Es werden z. B. 11,5 g Natrium in der 12—15fachen Menge ganz absoluten, über Natrium destillirten Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol¹⁵⁾ im Wasserstoffstrome aus einem auf 200° erhitzten Oelbade abdestillirt und der zurückbleibende Kuchen von schneeweissem porösem Natriumäthylat¹⁶⁾ mit etwa 400 ccm absolutem Aether

¹⁴⁾ Diese Annalen **246**, 315.

¹⁵⁾ Der abdestillirte Alkohol wird wegen seiner absoluten Trockenheit mit Vortheil zur Darstellung neuer Portionen oder ähnlicher Synthesen verwendet.

¹⁶⁾ Das Zerkleinern, Herausnehmen und Pulverisiren des Natriumäthylates führt zwar schneller zum Ziele, ist aber bei grösseren Annalen der Chemie **285**. Bd.

übergossen. Hierzu fügt man in einigen Portionen etwa 80 g Oxalester (berechnet 73 g), der nach einigen Stunden, bei zeitweiligem starkem Umschütteln, das Aethylat löst. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man dann 43 g (statt 43,5 g) Bernsteinsäureester, wodurch die Flüssigkeit klar und gelbroth wird. Nach längerem Stehen (oft erst nach Wochen) beginnt die Natriumverbindung sich auszuschcheiden, was auch dann noch nur langsam von statten geht. Die eigentliche Reaction ist schon nach wenigen Tagen beendet und man kann durch Ausschütteln der Aetherlösung mit Wasser und Ansäuern der wässrigen Schicht den rohen Dioxalbernsteinsäureester sofort gewinnen. Auch die ätherischen Mutterlaugen von bereits ausgeschiedener Natriumverbindung können in dieser Weise verarbeitet werden. Es ist aber von Vortheil, das Auskrystallisiren des Dinatriumdioxalbernsteinsäureesters abzuwarten, da man ihn durch Filtriren und Waschen mit Aether ziemlich rein erhält.

Dinatriumdioxalbernsteinsäureester,

Die Verbindung ist eine gelbliche, an der Luft feucht werdende Masse, die sich nicht völlig reinigen lässt, die aber sehr bequem als Ausgangsmaterial für die später beschriebenen Versuche verwendet werden kann und dort als „ursprüngliche Natriumverbindung“ bezeichnet werden wird.

0,2704 g gaben 0,0997 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Na}_2$	
Na	11,9	11,0

Reiner erhält man dieselbe durch Einwirkung von zwei Molekülen Natriumäthylat auf den krystallisirten Dioxalbernsteinsäurelactonester (s. unten).

Mengen eine unangenehme Operation und bei den Synthesen mit Oxalester überflüssig.

Da die beiden Präparate genau das gleiche charakteristische Verhalten zeigen, so kann ein Zweifel an ihrer Identität nicht bestehen.

Die Ausbeute ist eine gute und beträgt ungefähr 75 pC. der Theorie.

In Wasser ist die Natriumverbindung sehr leicht löslich, die Lösung besitzt alkalische Reaction und giebt beim Ansäuern einen öligen Niederschlag von Dioxalbernsteinsäureester. Lässt man die alkalische Flüssigkeit einige Zeit stehen, so wird sie neutral und Säuren verursachen keine Ausscheidung mehr, weil in diesem Falle Verseifung zu einer in Wasser leicht löslichen und später zu beschreibenden Säure eintritt. Neutralisirt man jedoch die frisch bereitete wässrige Lösung sofort mit verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit der in Wasser schwerer lösliche Natriumlactonester aus:

und die Mutterlauge giebt mit Säuren einen krystallinischen Niederschlag von Dioxalbernsteinsäurelactonester.

Die frische Lösung des Dinatriumesters reducirt — mit Essigsäure schwach angesäuert — beim Erwärmen Kupferacetat- und Quecksilberchloridlösung, letztere unter intensiver Rothfärbung, eine Reaction, die der ganzen in dieser Abhandlung beschriebenen Gruppe von Verbindungen eigen ist. Nur zeigt sich hier die Rothfärbung der Quecksilberlösung besonders stark. Wie schon Eingangs erwähnt wurde, tritt diese Erscheinung nur dann intensiv ein, wenn kein Lactonring vorhanden ist.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Dinatriumverbindung gegen gewöhnlichen Alkohol. Sie löst sich in demselben schon in der Kälte sehr leicht auf und kann durch viel Ligroin wieder ausgeschieden werden. Erhitzt man jedoch die alkoholische Lösung, so fällt plötzlich das gelblichweisse Natriumsalz der Lactonestersäure (s. unten) aus: der Vorgang ist gleichzeitig Verseifung und Lactonbildung

Dioxalbernsteinsäureester,

entsteht durch Ansäuern aus seiner Dinatriumverbindung. Er wird mit Aether ausgeschüttelt und bleibt beim Verdunsten desselben als gelbliches, dickflüssiges, nach langem Stehen manchmal zu einer halbfesten Masse erstarrendes Oel, das mit dem später erwähnten krystallisirten Lacton verunreinigt ist. Eine vollkommene Reinigung konnte nicht erreicht werden, doch ist die aufgestellte Formel durch die Kohlenoxydspaltung als richtig erwiesen. Der Ester verbindet sich mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak sehr leicht und scheint im letzten Falle auch Pyrrolderivate zu geben (zu erwarten wäre Pyrrol-tetracarbonsäureester). Es wurde u. a. eine in Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 104—105° erhalten, welche beim Glühen mit Natronkalk Dämpfe entwickelt, die einen mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn fuchsinroth färben. Da jedoch alle diese Reactionen wegen der gleichzeitigen Anwesenheit des Lactonesters sehr complicirt verlaufen, wurden weitere Versuche in dieser Richtung vorläufig nicht angestellt.

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid tief braunroth gefärbt.

Kohlenoxydspaltung des Dioxalbernsteinsäureesters.

Die vor Kurzem von W. Wislicenus und Nassauer¹⁷⁾ beobachtete Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate tritt auch beim Dioxalbernsteinsäureester ein, wenn man ihn im Vacuum destillirt. Bei dieser Reaction entstehen im Allgemeinen Malonsäureester-Abkömmlinge, im vorliegenden Falle *Aethantetracarbonsäureester*:

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 792.

Eine zweimalige Destillation, zuerst bei 20 mm, dann bei 100 mm Druck lieferte ein krystallinisch erstarrendes Destillat in reichlicher Ausbeute, während ein kleiner Theil verkohlt im Destillationsgefäße zurückblieb. Das Destillat war Aethantetracarbonsäureester: lange Nadeln aus Aether, Schmelzp. 75°. ¹⁸⁾

I. 0,1585 g gaben 0,3052 CO₂ und 0,0971 H₂O.

II. 0,1217 g „ 0,2355 CO₂ „ 0,0752 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₂₂ O ₈	Gefunden	
		I.	II.
C	52,83	52,51	52,75
H	6,81	6,92	6,90

Beim Verseifen des Esters wurde die in kleinen Nadeln krystallisirende Aethantetracarbonsäure, Schmelzp. 167°, ¹⁹⁾ erhalten, die beim Erhitzen unter Kohlendioxydentwicklung in Bernsteinsäure (beobachteter Schmelzp. 182°) überging.

Natrium-Dioxalbernsteinsäurelactonester.

Es ist bereits erwähnt worden, dass die ursprüngliche Dinatriumverbindung beim Neutralisiren ihrer wässrigen Lösung in die Mononatriumverbindung unter gleichzeitiger Lactonisirung übergeht, was unter Zuhülfenahme der Hydroxylformel in folgender Weise erklärt wird:

Man verfährt am besten so, dass man die Dinatriumverbindung in der doppelten Menge kalten Wassers löst und sofort unter Vermeidung von Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Nach einigen Stunden beginnt die Aus-

¹⁸⁾ Conrad und Bischoff, diese Annalen **214**, 68, geben 76° an.

¹⁹⁾ Buchner und Dessauer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1158, finden 167—169°.

scheidung des Natriumlactonesters in Form gelber krystallinischer Krusten. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pC. der Theorie. In kaltem Wasser und in siedendem Alkohol ist der Körper ziemlich schwer löslich. Aus heissem Wasser lässt er sich leicht umkrystallisiren.

- I. 0,2487 g gaben 0,0500 Na_2HO_4 .
 II. 0,3373 g „ 0,0683 Na_2SO_4 .
 III. 0,2549 g „ 0,0518 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden		
	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{Na}$	I.	II.	III.
Na	6,57	6,51	6,63	6,58

Die wässrige Lösung reducirt beim Erwärmen Kupferacetat-, Fehling'sche und Quecksilberchloridlösung. Im letzteren Falle tritt Rothfärbung erst und nicht in sehr intensiver Weise ein, wenn man vorher mit etwas Natronlauge erwärmt und nach dem Erkalten mit etwas Essigsäure schwach angesäuert hat. Die Lactonbindung hindert augenscheinlich die Rothfärbung der Sublimatlösung.

Aus dem rohen öligen Dioxalbernsteinsäureester kann man die Natriumverbindung ebenfalls erhalten, wenn man denselben zu einer alkoholischen Lösung von soviel Natrium giebt, dass auf ein Molekül des als rein angenommenen Esters etwas weniger als ein Atom Natrium trifft. Beim Stehen krystallisirt dann allmählich der Natriumlactonester aus:

Es empfiehlt sich dieses Verfahren zur Verarbeitung der Mutterlaugen.

Dioxalbernsteinsäurelactonester;

Am besten erhält man diesen Ester durch Ansäuern der wässrigen Lösung der eben beschriebenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (Essigsäure fällt ihn nicht aus). Er scheidet sich dabei in weissen Krystallen oder als rasch

erstarrendes Oel aus. Auch aus dem rohen öligen Dioxalbernsteinsäureester krystallisiren bei längerem Stehen gewisse Mengen dieses Esters aus. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther, sehr schwer, aber nicht ganz unlöslich in Wasser. Zur Reinigung wird er aus wenig 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose, glänzende Nadeln, die bei 89—90° schmelzen.

- I. 0,1746 g gaben 0,3270 CO₂.
 II. 0,1376 g „ 0,2548 CO₂ und 0,0632 H₂O.
 III. 0,3308 g „ 0,6205 CO₂ „ 0,1492 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₉	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51,22	51,08	50,84	51,16
H	4,88	—	5,15	5,01

Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung des Gefrierpunktes.

- Eine Benzollösung von 0,404 pC. ergab eine Erniedrigung von 0,065°.
 „ „ „ 1,180 pC. „ „ „ 0,185°.
 „ „ „ 2,220 pC. „ „ „ 0,330°.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
M	328	305	313	330

Der Ester besitzt stark saure Eigenschaften. Ein Körnchen auf Lackmuspapier mit Alkohol und Wasser befeuchtet färbt dieses stark roth. In verdünnter Natronlauge, in Soda-, Natriumcarbonat-, ja sogar in Natriumacetatlösung löst er sich leicht auf und wird durch Schwefelsäure unverändert wieder gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief braunroth gefärbt. Die Lösung in essigsauerm Natron reducirt beim Erwärmen Kupferacetat und Quecksilberchlorid, letzteres manchmal unter Röthlichgelbfärbung, niemals aber unter starker Rothfärbung.

Beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge entstehen oxalsaures und bernsteinsaures Natron (Säurespaltung.)

*Verhalten des Dioxalbernsteinsäurelactonesters
gegen Natriumäthylat.*

Zeigt schon die bisher gegebene Beschreibung des Lactonesters, dass die aufgestellte Formel ihre volle Berechtigung besitzt, so geht dies noch deutlicher hervor aus dem Verhalten gegen Natriumäthylat. Versetzt man die ätherische Lösung des Esters mit einer alkoholischen Lösung von *einem* Atom Natrium auf das Molekül, so scheidet sich nach kurzer Zeit die erwähnte hellgelbe Natriumverbindung ab:

0,3980 g gaben 0,0797 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	6,57	6,49

Die übrigen Eigenschaften stimmen vollkommen mit den oben angeführten überein. *Der Ester zeigt also ganz das Verhalten der β -Ketonsäureester, indem ein Wasserstoffatom durch Natrium substituiert werden kann.*

Anders verläuft die Einwirkung von zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül des Esters. Die alkoholische Lösung bleibt in der Kälte klar und giebt erst beim Versetzen mit der dreifachen Menge Ligoïn einen Niederschlag, der nun nichts anderes ist, als der ursprüngliche Dinatriumdioxalbernsteinsäureester

Die Verbindung wurde mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,3557 g gaben 0,1206 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Na	10,98	11,01

Die Eigenschaften stimmen vollkommen mit denen der ursprünglichen Natriumverbindung überein; insbesondere zeigt die alkoholische Lösung beim Erhitzen die charakteristische Erscheinung, plötzlich das Natriumsalz der unten beschriebenen Säure ausfallen zu lassen.

In diesem Verhalten verräth sich die hier allerdings unter besonderen Verhältnissen stehende *Lactongruppe* durch ihre *Fähigkeit, Natriumäthylat zu addiren*, nachdem ein Wasserstoffatom des Esters durch Natrium ersetzt ist.

Ammoniumverbindung des Dioxalbernsteinsäurelactonesters,
 $C_{14}H_{15}O_9 \cdot NH_4$.

Bei der stark sauren Natur des Lactonesters ist die Existenz eines Ammoniumsalzes nicht auffallend und dies um so weniger, als auch der weniger saure Oxalessigester bereits zur Bildung eines solchen befähigt ist²⁰⁾. Vermischt man die alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Ester und Ammoniak, so gesteht die Mischung zu einem Krystallbrei. Aus heissem Alkohol erhält man das Product in Form farbloser Krystallblättchen, die nicht ganz scharf bei 160° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse ergibt, dass eine Addition von Ammoniak stattgefunden hat.

0,2682 g gaben 0,4743 CO₂ und 0,1276 H₂O.

0,3305 g „ 12,8 ccm Stickstoff bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_9N$	Gefunden
C	48,70	48,23
H	5,51	5,29
N	4,06	4,48

Seinem ganzen Verhalten nach ist der Körper die der Natriumverbindung $C_{14}H_{15}O_9Na$ entsprechende Ammoniumverbindung $C_{14}H_{15}O_9 \cdot NH_4$. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether und Benzol. Mit Natronlauge entwickelt sich schon in der Kälte Ammoniak. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt beim Ansäuern den Lactonester vom Schmelzp. 89—90°.

Beim Erhitzen auf etwa 165° giebt die Verbindung Wasser und etwas Ammoniak ab. Aus dem Rückstande kann eine bei

²⁰⁾ Wie Herr W. Beckh im hiesigen Laboratorium fand.

220—227° schmelzende stickstoffhaltige Säure erhalten werden, die beim Erhitzen mit Natronkalk Dämpfe mit Pyrrolreaction entwickelt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Dioxalbernsteinsäurelactonester.

Vermischt man die essigsauen Lösungen von Dioxalbernsteinsäurelactonester und Phenylhydrazin, so scheidet sich ein öliges Phenylhydrazon aus, das in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt wird. Zum Krystallisiren konnte der Körper nicht gebracht werden.

In folgender Weise kann indessen auch ein besser charakterisirtes Derivat erhalten werden. Die alkoholische Lösung des Lactonesters wird mit so viel einer essigsauen Lösung von Phenylhydrazin versetzt, dass auf ein Molekül Ester zwei bis drei Moleküle Phenylhydrazin kommen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und scheidet beim Abkühlen eine dem angewendeten Ester ungefähr gleichkommende Menge von gelblichen Krystallen aus. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man ein fast farbloses, kleinkrystallinisches Product, das nicht ganz scharf bei 138° schmilzt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. In verdünnter Natronlauge löst sich das Product mit gelber Farbe. Es ist nach folgender Gleichung entstanden:

- I. 0,1473 g gaben 0,3195 CO₂ und 0,0794 H₂O.
 II. 0,1623 g „ 15,0 ccm Stickstoff bei 15° und 754 mm Druck.
 III. 0,1271 g „ 12,6 ccm „ „ 24° „ 746 mm „

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$	I.	II.	III.
C	59,31	59,15	—	—
H	5,70	6,07	—	—
N	10,74	—	10,65	10,91

Auch hier zeigt sich wieder deutlich die Ketongruppe dadurch, dass ein Molekül Phenylhydrazin sich unter Wasser-

austritt condensirt, die Lactongruppe dadurch, dass das zweite Molekül Phenylhydrazin sich addirt. Dass Lactone Phenylhydrazin zu addiren im Stande sind, ist früher von W. Wislicenus²¹⁾ nachgewiesen worden. Die Constitution dieses Körpers ist am wahrscheinlichsten die eines Doppelhydrazons:

Doch könnte auch eine Hydrazon-Hydrazid-Formel in Betracht gezogen werden:

Natriumsalz der Dioxalbernsteinlactonestersäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Na}_2$.

Dieses Salz ist das Product der Verseifung des beschriebenen Esters, welches immer entsteht, wenn auf ein Molekül des Dioxalbernsteinsäureesters oder seines Lactons *zwei* Moleküle Alkali einwirken. Es kann auf folgende Weisen dargestellt werden:

1) Aus der ursprünglichen Natriumverbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{Na}_2$ des Dioxalbernsteinsäureesters und zwar beim Kochen der alkoholischen Lösung, wobei es sich, wie erwähnt, in sehr augenfälliger Weise plötzlich ausscheidet:

Man thut gut, bei der Darstellung dem Alkohol ein wenig Wasser beizufügen. Da der Niederschlag ziemlich fein ist, so ist die Filtration zeitraubend und am besten mit Decantation zu verbinden.

Aus demselben Ausgangsmaterial und nach derselben Bildungsgleichung entsteht das Salz, wenn man die ursprüngliche Dinatriumverbindung in Wasser löst und bei gewöhn-

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 401.

licher Temperatur stehen lässt. Die alkalische Reaction verschwindet dabei von selbst. Durch Verdunsten im Vacuum und Waschen des Rückstandes mit Alkohol oder direct durch Füllen mit viel Alkohol kann das Salz aus der wässrigen Lösung gewonnen werden.

2) Aus dem Lactonester, wenn man diesen mit einer alkoholischen Lösung von zwei Atomen Natrium und dem nöthigen Wasser kocht oder wenn man ihn mit zwei Molekülen Natron in wässriger Lösung stehen lässt. Dieser Vorgang ist durch die folgende Gleichung dargestellt:

Die Isolirung des Salzes geschieht wie bei 1.

3) An Stelle des Lactonesters selbst kann man auch seine Mononatriumverbindung als Ausgangsmaterial benutzen, wobei man dann nur ein Molekül Alkali hinzuzusetzen hat:

Auf alle diese verschiedenen Arten wurde ein und dasselbe Salz erhalten. Die Natriumbestimmungen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt.

I.	0,3000 g	gaben	0,1206	Na_2SO_4 .
II.	0,3346 g	„	0,1351	Na_2SO_4 .
III.	0,1731 g	„	0,0717	Na_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Na}_2$		I.	II.	III.
Na	13,37	13,02	13,08	13,41

Das Natriumsalz besitzt eine schwach gelbliche Farbe, ist in Alkohol unlöslich, in Wasser leicht löslich mit neutraler Reaction. Die wässrige Lösung giebt beim Ansäuern keinen Niederschlag, da sie dann die in Wasser leicht lösliche Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9$ enthält. Bleiacetat und Calciumchlorid geben weisse Niederschläge, von denen der letztere in heissem Wasser löslich ist. Baryumchlorid gibt erst beim Erwärmen einen krystallinen Niederschlag. Essigsäures Phenylhydrazin fällt einen gelblichen flockigen Körper aus. Kupferacetat giebt in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen tritt Reduction zu Kupfer-

oxydul ein. Quecksilberchlorid verhält sich ähnlich, indem beim Erwärmen Calomel ausfällt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelbroth. Das Ausbleiben einer intensiveren Färbung hängt, wie Eingangs erwähnt worden ist, offenbar mit dem Vorhandensein der Lactonbindung zusammen. Dies geht auch daraus hervor, dass die Färbung intensiver ist, wenn man vor dem Anstellen der Reaction mit etwas Natronlauge erwärmt und dann wieder neutralisirt hat.

Die Constitution des Natriumsalzes ergibt sich am einfachsten aus Gleichung III, wo der Vorgang als Verseifung einer Carbäthoxylgruppe des Natriumlactonesters

erscheint. Gleichung I stellt dann gleichzeitig Verseifung und Lactonisirung, Gleichung II Verseifung und Substitution eines Wasserstoffatoms durch Natrium dar. Welche der drei Carbäthoxylgruppen, die in der obigen Formel der Unterscheidung halber nummerirt sind, der Verseifung anheimfällt, ist von vornherein nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Zur Beurtheilung dieser Frage fehlt es aber nicht an allgemeinen Anhaltspunkten. Am unwahrscheinlichsten ist die Verseifung der Gruppe 2, da die Verseifung bei allen Oxalessigesterderivaten immer zuerst am Oxalesterrest stattfindet — entsprechend der leichteren Verseifbarkeit des Oxalesters selbst. Ausserdem müsste eine Carboxylgruppe an Stelle (2), wie in der Acetessigsäure, sehr leicht als Kohlendioxyd abgespalten werden, was aber thatsächlich nicht der Fall ist. Auch die Verseifung der Carbäthoxylgruppe (3) ist nicht sehr wahrscheinlich, weil ein solches Salz wohl besonders leicht Oxalsäure bez. oxalsaures Natron abspalten würde, wovon ebenfalls nichts bemerkt werden konnte. Doch soll diese Möglichkeit nicht völlig in Abrede gestellt werden. Als wahrscheinlichster Fall bleibt demnach die Verseifung der Carbäthoxylgruppe (1) übrig und das Salz besäße demnach die folgende Constitution:

Lactonestersäure des Dioxalbernsteinsäureesters,

Diese Säure erhält man beim Ansäuern ihres eben beschriebenen Salzes — am besten in der Weise, dass man das Salz in recht wenig Wasser löst, mit Schwefelsäure ansäuert und wiederholt ausäthert. Will man sie direct aus der ursprünglichen Dinatriumverbindung darstellen, so lässt man eine wässrige Lösung derselben stehen, bis sie von selbst neutrale Reaction angenommen hat, säuert an und schüttelt mit Aether. Im letztem Falle ist das Product meist mit öligen Substanzen und mit Oxalsäure verunreinigt.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Man krystallisirt sie aus Benzol oder Chloroform um, wodurch eine Trennung von etwas beigemengter, in diesen Lösungsmitteln kaum löslicher Oxalsäure erzielt wird. Die Analysenpräparate sind noch einmal aus ganz wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

I. 0,1206 g gaben 0,2125 CO₂ und 0,0470 H₂O.

II. 0,1303 g „ 0,2291 CO₂ „ 0,0491 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₂ O ₉	I.	II.
C	48,00	48,06	47,96
H	4,00	4,34	4,19

Die Säure bildet feine weisse Nadelchen, die bei 170 bis 171° unter Gasentwicklung schmelzen. Beim Kochen mit Wasser bleibt die Säure unverändert. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief braunroth gefärbt. Gegen Kupferacetat und Quecksilberchlorid verhält sie sich nach Zusatz von Natriumacetat, wie ihr Natriumsalz (siehe oben). Essigsäures Phenylhydrazin giebt eine Fällung von öligem Hydrazon.

Die Constitution dieser Säure ist wahrscheinlich die am Kopfe dieses Abschnittes stehende und ergibt sich aus den beim Natriumsalz gegebenen Ueberlegungen. Dass sie sich wie eine zweibasische Säure verhält, dürfte jener Formel, die nur eine Carboxylgruppe zeigt, nicht widersprechen, wenn man die äusserst stark sauren Eigenschaften des Lactonesters in Berücksichtigung zieht. Ausserdem dürfte es kaum gelingen, eine andere Formel für eine Säure dieser Zusammensetzung und Entstehungsweise zu construiren. Von Bedeutung ist auch noch die Thatsache, dass die Säure beim Kochen mit überschüssigem Alkali in Oxalsäure und Bernsteinsäure zerlegt wird. Der Nachweis der beiden Spaltungsproducte geschah in genau derselben Weise, wie dies beim *Oxalbernsteinsäureester*²²⁾ von dem Einen von uns früher beschrieben worden ist.

Diäthylester der Dioxalbernsteinsäure,

Um eine weitere Verseifung und den Abban der Säure zu erreichen, wurde das Natriumsalz $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_9\text{Na}_2$ in der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit soviel 20 procentiger Natronlauge versetzt, dass auf ein Molekül Natriumsalz ein weiteres Molekül Natron kam, sodass also auf ein Molekül freie Säure im Ganzen drei Moleküle Natron trafen. Die gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde mehrere Tage sich selbst überlassen, wobei die alkalische Reaction nicht völlig verschwand. Dann wurde angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein grösstentheils krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Nach dem Ausbreiten auf porösem Thon wurde schliesslich eine weisse Krystallmasse erhalten (8 g aus 10 g Salz), die aus wenig heissem Wasser in Form kleiner glänzender Rhomben krystallisirte und

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 887.

²³⁾ Diese Formel sei nur als wahrscheinlich angegeben.

bei 90—92° schmolz. Aus der Analyse ergab sich die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{13}$ der lufttrocknen Verbindung.

I. 0,2330 g gaben 0,3290 CO_2 und 0,1100 H_2O .

II. 0,2663 g „ 0,3755 CO_2 „ 0,1295 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_{13}$	Gefunden	
		I.	II.
C	38,71	38,51	38,46
H	5,24	5,24	5,40

Für diese Zusammensetzung ist kaum eine andere Erklärung zu finden, als die Annahme einer Säure, die Krystallwasser enthält: $C_{12}H_{14}O_{10} + 3H_2O$. Bestätigt wird diese Anschauung durch das Verhalten des Körpers beim Erhitzen, wobei er unter Verlust von vier Molekülen Wasser glatt in die Lactonestersäure $C_{12}H_{12}O_9$ zurückverwandelt wird.

Die Einwirkung des Alkalis auf das Salz besteht demnach im Wesentlichen in einer Aufspaltung der Lactonbindung:

Diese Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin. Sie reducirt Kupferacetat- und Fehling'sche Lösung sehr stark; ebenso Quecksilberchloridlösung, wenn etwas Natriumacetat hinzugefügt wird. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth, in ähnlicher Weise, wie sich dies beim Dioxalbernsteinsäureester und seiner Natriumverbindung beobachten lässt.

Mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht ein gelbliches Hydrazon, das zwischen 160° und 165° schmilzt und nicht gut krystallisirt. Löst man es in concentrirter Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tiefviolett. Auffallend ist, dass die alkoholische Lösung der Säure mit Eisenchlorid keine Färbung zeigt. Vielleicht erklärt sich dies durch das vorhandene Krystallwasser, das auch zum Theil in folgender Weise gebunden sein könnte ²⁴⁾:

²⁴⁾ Knorr und Haber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1160) erwähnen eine Diacetbernsteinsäure, die gleichfalls keine Eisenchloridreaction zeigt.

Baryumsalz des Dioxalbernsteinsäurediäthylesters,

Neutralisirt man die Lösung der Säure mit Barytwasser, so scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinisches Baryumsalz aus, das nach dem Trocknen bei 105° die obige Zusammensetzung hat und zugleich beweist, dass die Säure zweibasisch ist²⁵⁾.

I. 0,2382 g gaben 0,1176 BaSO₄.

II. 0,1362 g „ 0,0671 BaSO₄.

III. 0,1917 g „ 0,2145 CO₂ und 0,0512 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁ Ba	I.	II.	III.
C	30,57	—	—	30,52
H	2,95	—	—	2,97
Ba	29,30	29,03	28,96	—

Verhalten der Dioxalbernsteindiäthylestersäure beim Erhitzen.

Dieser Versuch wurde unternommen um, eine Kohlendioxyd-
abspaltung zu erreichen und somit zu einer einfacheren Säure zu
gelangen. Es zeigte sich aber, dass der Eintritt der Lacton-
bindung viel leichter und ganz glatt erfolgt, wenn man nicht
viel über 100° (auf etwa 120°) erhitzt. Ist somit die ur-
sprüngliche Absicht nicht erreicht worden, so giebt doch dieser
Versuch erwünschten Aufschluss über die Natur der Diäthyl-
estersäure, die aus den Analysen wegen der Anwesenheit der
überzähligen Wassermoleküle nicht deutlich hervorgeht.

Die Reaction erfolgt nämlich nach der Gleichung

Der Gewichtsverlust betrug bei dem Versuche 20 pC. (be-
rechnet 19,4 pC.). Das abgespaltene Wasser konnte quantitativ

²⁵⁾ Die Säure entsteht allerdings erst bei Einwirkung von drei Molekülen
Alkali, die Lösung aber verliert, wie angegeben, die alkalische
Reaction nicht.

in einer Vorlage aufgefangen und durch Gefrier- und Siedepunkt nachgewiesen werden. Der Rückstand war während des Erhitzens erst geschmolzen und dann wieder erstarrt, bildete — aus Chloroform umkrystallisirt — feine weisse Nadelchen vom Schmelzp. 170° und erwies sich überhaupt als vollkommen identisch mit der bereits beschriebenen Lactonestersäure $C_{12}H_{12}O_9$, was durch erneute Analyse bestätigt wurde.

0,2155 g gaben 0,3655 CO_2 und 0,0758 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	48,00	48,30
H	4,00	4,10

Eine weitere Verseifung des Dioxalbernsteinsäureesters scheint nicht zu gelingen. Ueberschüssiges Alkali in der Kälte wirkt nicht mehr ein; beim Erwärmen erfolgt aber rasch die Säurespaltung unter Bildung von Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Eine Reihe von eigenthümlichen Umwandlungen des Dioxalbernsteinsäureesters und seiner Lactonderivate sind noch nicht genauer studirt und werden weiterer Untersuchung bedürfen.

Die beschriebenen Umwandlungen sind zur besseren Uebersicht in der beigefügten Tabelle zusammengestellt, wobei auf die Tautomerieverhältnisse nicht Rücksicht genommen ist, da sie hier belanglos sind.