Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

41. Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure;

von

Peter Bulitsch.

Vorliegende Untersuchungen, welche ich auf Empfehlung des Herrn Professors A. Saytzeff unternommen habe, bezweckten, günstigere Bedingungen für die Oxydation der Diallyloxalsäure aufzufinden, insbesondere die Produkte einer weniger tief gehenden Oxydation zu erhalten, als es M. Saytzeff¹⁾ und E. Schatzky²⁾, die sich ebenfalls mit der Frage über Oxydation der Diallyloxalsäure beschäftigt haben, gelungen ist.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde folgender allgemeine Modus zur Durchführung der Oxydation ausgearbeitet: Auf jede Portion Diallyloxalsäure (10 Grm.) werden je 65 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,155 und ebensoviel (65 Grm.) Wasser genommen; alles dieses wird in einen verhältnissmässig geräumigen Kolben gethan, um eine grössere Berührungsfläche zu gewinnen, und dann im Wasserbade bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. In allen diesen Fällen gelang es nicht ein einziges Mal, ungeachtet langen Stehens (gegen fünf Tage) auch nur die geringste Veränderung in der Flüssigkeit, die auf Vollendung der Oxydationsreaction hätte schliessen lassen können, zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur (allmähliches Erwärmen im Wasserbade) nimmt das schwach gelblich gefärbte Gemisch eine immer mehr bemerkbare gelbe Färbung an und zuletzt, nach Verlauf einiger Zeit, bei der Siedetemperatur des Wassers, wenn diese Färbung am intensivsten geworden, treten Gasbläschen auf; beim gelinden Umschütteln aber schäumt die ganze Flüssigkeit heftig auf, in Folge energischer Entwicklung einer Menge von Gas, welches nach Stickstoffoxyden riecht. Sogleich nach dem Erscheinen der ersten Gasbläschen wird der Kolben in kaltes

¹⁾ Ann. Chem. 185, 189.

²⁾ Journ. d. russisch. chem. Gesellschaft, 17, 81.

Wasser gestellt, und sobald die Reactionerscheinungen sich vermindern, was an dem Aufhören der Gasentwicklung beim Umschütteln erkannt wird, erwärmt man den Kolben aufs neue im Wasserbade bis zum Wiedereintritt jener Reaction u. s. w.; überhaupt wird dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis sogar ein längeres Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Gasentwicklung mehr hervorruft. Darnach werden alle Portionen (gewöhnlich oxydirte ich zu gleicher Zeit gegen 4 Portionen in 4 verschiedenen Kolben) der oxydirten Diallyloxalsäure vereinigt und einem langsamen Abdampfen im Wasserbade unterworfen, unter zeitweiligem Wasserzusatz, nach Maassgabe der Concentration der Flüssigkeit. Der Zweck dieses Abdampfens ist die Entfernung eines zu grossen Ueberschusses von nicht in Wirkung getretener Salpetersäure, die bei der Trennung der Produkte nur störend wirken könnte. Nach dem Abdampfen verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, erwärmt gelinde und neutralisirt darauf die freien Säuren mit Baryumcarbonat. Auf diesem Wege wird die Abscheidung aller bei der Oxydation gebildeten Oxalsäure in Form von Baryumoxalat¹⁾ erreicht, welches dann abfiltrirt wird; das Filtrat aber wird mit concentrirter Aetzbarytlösung unter Erwärmen der Flüssigkeit bis zum Sieden behandelt. Vom Aetzbaryt fügt man bis zur alkalischen Reaction hinzu, welche letztere nach einiger Zeit wiederum verschwindet, so dass zur Erreichung

¹⁾ Das dieses wirklich oxalsaures Salz ist, findet darin Bestätigung, dass beim Erwärmen dieses Niederschlages mit concentrirter Schwefelsäure die Entwicklung von Gasen beobachtet wird, die beim Hindurchleiten durch Barytwasser einen weissen Niederschlag von Baryumcarbonat gaben. Ausserdem gaben die Analysen des Kalksalzes folgende Resultate:

1. 0,2145 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1990 Grm. schwefelsauren Kalk.
2. 0,1920 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1750 Grm. schwefelsauren Kalk.
3. 0,1470 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1350 Grm. schwefelsauren Kalk.

Gefunden:			Ber. für die Formel
1.	2.	3.	$C_2O_4Ca + H_2O:$
27,29	26,81	27,01	27,39.

Die aus diesem Baryumsalze ausgeschiedene Oxalsäure selbst kry-
stallisirt vollständig in derselben Gestalt, wie die gewöhnliche Oxalsäure.

derselben jedesmal das Hinzufügen einer frischen Portion von Aetzbaryt erforderlich wird. Beim Zufügen der ersten Tropfen der Aetzbarylösung beobachtet man die Bildung eines unlöslichen Barytsalzes des Oxydationsproduktes, eine Bildung, die von bedeutender Ammoniakentwicklung begleitet ist. Die Zeitdauer des Kochens mit Aetzbaryt, bei häufigem Umrühren des sich bildenden Niederschlages, hängt von dem Aufhören der Ammoniakentwicklung ab, was gewöhnlich nach einigen Stunden eintritt. Sodann wird der bedeutende, hellgelbe Bodensatz des Barytsalzes abfiltrirt, einige Male mit Wasser ausgelaugt, in einen Kolben gespült, mit einer grossen Menge Wasser geschüttelt und im Wasserbade erwärmt. Zu diesem im Wasser suspendirten Niederschlage wird tropfenweise Essigsäure bis zur vollständigen Lösung desselben gethan. Die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an und wird in heissem Zustande durch Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wird dann, nach sorgfältigem Auswaschen mit warmem Wasser, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat vom Schwefelblei erst auf freiem Feuer, dann aber im Wasserbade eingedampft. Das Abdampfen auf freiem Feuer muss übrigens mit einer noch recht ansehnlichen Quantität der Flüssigkeit vorgenommen werden, um der leichten Verharzung und Bräunung der in Wasser gelösten Substanz vorzubeugen. Wenn die Flüssigkeit durch Eindampfen auf ein geringes Volum gebracht ist, wird sie von dem niedergefallenen Schwefel abfiltrirt, und dann weiter vorsichtig eingeeengt bis fast alles Wasser entfernt worden ist. Zur Reinigung der auf diese Weise gewonnenen syrupartigen Substanz wird dieselbe in einer geringen Menge Alkohol gelöst, und die mineralischen Beimengungen, welche theilweise bereits beim Zusatz des Alkohols niedergeschlagen worden sind, endgültig durch Hinzufügen von Aether gefällt. Nach Entfernung des Aethers und Alkohols wird die Substanz in völlig reiner Form erhalten.

Zu der von dem unlöslichen Barytsalz abfiltrirten Flüssigkeit setzt man ebenfalls Bleiacetatlösung hinzu und verfährt mit dem Niederschlage wie oben berichtet.

Nachdem auf diese Art das Hauptprodukt in Form des Bleisalzes ausgeschieden worden war, gelang es nicht mehr, aus dem übriggebliebenen Filtrate, nach Entfernen des Ueberschusses von Bleiacetat durch Hindurchleiten von Schwefel-

wasserstoff und Abdampfen aller dieser Filtrate bis auf ein geringes Volum, irgend welche andere Produkte zu erhalten, ausser einem harzartigen Stoffe, welcher aus der concentrirten Lösung durch Alkoholzusatz ausfällt, und welcher wahrscheinlich die dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit bedingt, die bei der Neutralisation des anfänglichen Oxydationsproduktes mit Aetzbarytlösung beobachtet wird.

Das so dargestellte Produkt besitzt das Aussehen eines bräunlichen oder gelben, dickflüssigen, sogar bei einer Temperatur von -20° nicht krystallisirenden Syrups. In der Kälte wird dieser nur weniger beweglich, während er beim Erwärmen dünnflüssig wird. Er kann ohne Zersetzung auch in Wasserdämpfen nicht überdestillirt werden. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er nicht löslich, dagegen leicht in Alkohol und Wasser. Seine alkoholische Lösung ist nicht fähig, die Polarisationssebene abzulenken. Beim Hinzufügen von Fehling'scher Lösung zu einer wässrigen Solution des Produktes wird eine gewisse Farbenveränderung bemerkt (eine grünliche Nuance) und beim Erwärmen scheidet sich sogar ein bemerkbarer Bodensatz von Kupferoxydul aus. Wodurch dieses Reductionsvermögen der untersuchten Substanz hervorgerufen wird, ist schwer anzugeben. Möglich dass es von einer gewissen Beimengung irgend eines Körpers mit aldehydischem Charakter abhängig ist, obgleich Proben desselben mit dem Reagens von Meyer, fuchsin-schweflige Säure, nach seinen Angaben angewandt¹⁾, negative Resultate lieferte. Silbersalze reducirt dieser Stoff nicht, es wird nur eine Bräunung der Flüssigkeit beobachtet. Die Reaction der Verbindung ist eine schwach saure.

Die Analysen verschiedener Portionen aus verschiedenen Darstellungen dieser Substanz lieferten folgende Resultate:

1. 0,2155 Grm. Substanz gaben 0,3630 Grm. CO_2 u. 0,1295 Grm. H_2O .
2. 0,1980 Grm. Substanz gaben 0,3395 Grm. CO_2 u. 0,1195 Grm. H_2O .
3. 0,1125 Grm. Substanz gaben 0,1915 Grm. CO_2 u. 0,0700 Grm. H_2O .
4. 0,1885 Grm. Substanz gaben 0,3265 Grm. CO_2 u. 0,1165 Grm. H_2O .
5. 0,2470 Grm. Substanz gaben 0,4210 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O .
6. 0,1715 Grm. Substanz gaben 0,2945 Grm. CO_2 u. 0,1050 Grm. H_2O .

¹⁾ Ber. 14, 1848.

Alle die hier erhaltenen Analysendata nähern sich zu-
meist der empirischen Formel $C_8H_{14}O_6$. Wenn man den mitt-
leren Procentgehalt des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauer-
stoffs aus den sechs angeführten Analysen dieser Substanz
nimmt, so findet man diese Zahlen vollständig übereinstimmend
mit dem Procentgehalt des Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffs
der Formel $C_8H_{14}O_6$.

Mittel aus den 6 Analysen:		Ber. in Proc. für $C_8H_{14}O_6$:	
C	46,61	C	46,61
H	6,79	H	6,78
O	46,57	O	46,61.

Die völlige Uebereinstimmung der theoretischen Berech-
nung und, im Mittel, der directen Analysenzahlen für die Formel
 $C_8H_{14}O_6$ zwingt uns zur Annahme, dass die Salpetersäure in
dem gegebenen Falle nicht zersetzend auf die Diallyloxalsäure
einwirkt, da das Produkt dieselbe Menge von Kohlenstoff-
atomen enthält. Vergleicht man nun die empirische Formel
der Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ mit der Formel $C_8H_{14}O_6$ die
den Daten der Analysen entspricht, so erkennt man eine Ver-
grösserung des Gehaltes an Wasserstoff und Sauerstoff. Hier
ist gleichsam auf Kosten zweier Doppelbindungen eine Addi-
tion zweier Sauerstoffatome und eines Moleküls Wasser er-
folgt. Am wahrscheinlichsten ist wohl im gegebenen Falle
die Formel:

doch ohne Wassermolekül: $C_8H_{16}O_7 - H_2O = C_8H_{14}O_6$.

Diese Voraussetzung wird durch die in der chemischen
Literatur bekannte Thatsache befestigt, dass die Oxysäuren
mit der Hydroxylgruppe, welche im Verhältniss zu der Carboxyl-
gruppe in der γ -Stellung sich befindet, äusserst unbeständige
Verbindungen sind und, indem sie Wasser verlieren, Lactone

70 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

liefern. Wenn nun auch hier die Bildung von Verbindungen mit solch einem Charakter stattfindet, wenn also die Abtrennung von Wasser auf Kosten der Carboxylgruppe und einer der zwei Hydroxylgruppen, die sich in der γ -Stellung befinden, vor sich geht, so müsste eine Verbindung von folgender Structurformel erhalten werden:

eine Verbindung, welche „Tetraoxyoctolacton“ genannt werden kann.

Zur Bestätigung der Richtigkeit dieser Ansicht über die Constitution des gewonnenen Körpers wurde die Darstellung und Erforschung seiner Salze unternommen, wobei es sich zeigte, dass zur Untersuchung und zu verschiedenen analytischen Bestimmungen die Salze der Erdalkalien, Baryum und Calcium, dienen können.

Die Salze der Alkalimetalle, Kalium und Natrium, mittelst der Carbonate dargestellt, erwiesen sich unlöslich in Alkohol und Aether, konnten daher nicht in reinem Zustande, ohne Beimengungen eines Ueberschusses der Alkalicarbonate gewonnen werden. Diese Salze krystallisiren nicht und sind braune, zähe Massen.

Beim Behandeln einer wässrigen Lösung der zu untersuchenden Verbindung mit wässrigem Ammoniak und beim Eindampfen des Gemisches, zuerst im Wasserbade bis zur Entfernung des überschüssigen freien Ammoniaks und nachher im Exsiccator bis zur Entfernung allen Wassers, erhält man eine klebrige, zähe Masse, die nach einiger Zeit anfängt, strahlig zu krystallisiren. Dennoch schreitet die Krystallisation sogar bei anhaltendem Stehen nicht bis zu Ende

vor. Die Trennung des krystallinischen Theiles von dem amorphen konnte nicht erzielt werden.

Das Bleisalz, welches durch Einwirkung einer Bleiacetat-lösung auf eine Wasserlösung des Baryum- oder Calciumsalzes der Verbindung dargestellt wird, bildet einen in Wasser unlöslichen, amorphen, flockigen Niederschlag von graubrauner Farbe. Wenn man die wässrige, kochende Lösung des Produktes mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, so wird die Bildung eines Salzes beobachtet, welches ins Filtrat übergeht. Bei langsamem Eindampfen einer solchen Lösung wird dieses Salz in Form einer durchsichtigen Masse erhalten, die keine Spur von Krystallisation zeigt.

Das Silbersalz, welches durch Behandlung des wässrigen Baryum- oder Calciumsalzes mit Silbernitrat oder durch Kochen der in Wasser gelösten Substanz mit kohlensaurem Silberoxyd hergestellt wird, ist amorph und äusserst unbeständig.

Wirkung des Baryum- und Calciumcarbonats in der Kälte. Sowohl dieses als auch jenes wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf das in Wasser gelöste zu untersuchende Produkt neutralisirend ein, da beim Umschütteln jedesmal ein Entweichen von Kohlensäure zu bemerken ist. Bei anhaltendem Digeriren und häufigem Umschütteln der concentrirten Lösung der Substanz mit dem kohlensauren Salze hört endlich die Entwicklung von Kohlensäure auf. Nachdem man das in der Kälte neutralisirte Produkt mit Wasser verdünnt hat, wird das Filtrat anfänglich im Wasserbade bis zum Erscheinen eines durchsichtigen Häutchens abgedampft. Dieses entfernt man, die Mutterlauge aber concentrirt man nun im Exsiccator über Schwefelsäure. Die hierbei resultirenden Baryum oder Calciumsalze sind amorphe, gummiartige Massen, welche im trocknen Zustande sich gut zu weissem Pulver zerreiben lassen. Dieses Pulver trocknet man nun im Exsiccator bis zum constanten Gewicht und benutzt es dann in diesem Zustande zu den Analysen.

Sowohl die Baryum- als auch die Calciumsalze waren zu den analytischen Bestimmungen aus verschiedenen Portionen des zu untersuchenden Produktes bereitet worden, wobei die Bestimmung des Procentgehaltes der in ihnen enthaltenen Metalle sowohl mit im Exsiccator, als auch bei

72 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

100° getrockneten Salzen ausgeführt wurden. Die Verbrennung derselben zur Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes wurde mit Kupferoxyd und einem Gemisch von chromsaurem Blei und Kaliumchromat vollführt. Hier die Resultate dieser Analysen.

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2035 Grm. des Salzes wogen, nachdem es durch Trocknen bei 100° Wasser abgegeben, 0,1910 Grm. und gaben 0,0820 Grm. BaSO₄.

2. 0,3275 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,3070 Grm. und gaben 0,1805 Grm. BaSO₄.

3. 0,2760 Grm. des Salzes wogen nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100° 0,2590 Grm. und gaben 0,1110 Grm. BaSO₄.

4. 0,3310 Grm. des Salzes gaben nach dem Trocknen im Exsiccator 0,3980 Grm. CO₂ und 0,1565 Grm. H₂O.

5. 0,2545 Grm. des Salzes, das bei 100° getrocknet worden, gaben 0,3265 Grm. CO₂ und 0,1075 Grm. H₂O.

A. Erhalten für die im Exsiccator getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	4.
C	—	—	—	32,79
H	—	—	—	5,25
Ba	23,69	23,43	23,65	—

Berechnet für die Formel

(C₈H₁₅O₇)₂Ba:

32,93

5,15

23,50.

B. Erhalten für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:

	1.	2.	3.	5.
C	—	—	—	34,99
H	—	—	—	4,69
Ba	25,24	24,99	25,20	—

Berechnet für die Formel

(C₈H₁₃O₆)₂Ba:

35,10

4,75

25,05.

2. Analysen der Calciumsalze.

1. 0,2870 Grm. Salz, nachdem es durch Trocknen bei 100° Wasser verloren, wogen 0,2175 Grm. und gaben 0,0655 Grm. CaSO₄.

2. 0,1225 Grm. Salz wogen nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100° 0,1140 Grm. und gaben 0,0350 Grm. CaSO₄.

3. 0,3415 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,4920 Grm. CO₂ und 0,1925 Grm. H₂O.

4. 0,2755 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4325 Grm. CO₂ und 0,1410 Grm. H₂O.

A. Erhalten für im Exsiccator getrocknete Calciumsalze:

	1.	2.	3.
C	—	—	39,29
H	—	—	6,26
Ca	8,13	8,40	—

Berechnet für die Formel

(C₈H₁₅O₇)₂Ca:

39,51

6,17

8,23.

B. Erhalten für die bei 100 ° getrockneten Calciumsalze:				Berechnet für die Formel (C ₈ H ₁₃ O ₆) ₂ Ca :
	1.	2.	4.	
C	—	—	42,81	42,67
H	—	—	5,69	5,77
Ca	8,86	9,03	—	8,89 .

Aus allen den hier angeführten analytischen Werthen geht unzweifelhaft hervor, dass sowohl das Baryum- als auch das Calciumsalz die Eigenschaft besitzen, durch Trocknen bei 100° bis zur Unveränderlichkeit des Gewichtes ein Molekül Wasser zu verlieren. Wenn man nun zugiebt, dass unser Produkt die Structur des Tetraoxyoctolactons besitz mit der Formel:

so muss sein Baryumsalz von der Zusammensetzung (C₈H₁₃O₇)₂Ba durch Zerstörung dieses innern Lactonringes entstehen unter Bildung des entsprechenden Barytsalzes einer Pentaoxysäure von folgender Formel:

Doch, wie der Versuch lehrt, hat das Baryumsalz diese Zusammensetzung nur bis zum Trocknen bei 100°, wobei es

¹⁾ Wie im gegebenen Falle, so auch weiter, bezeichnen ba und ca ein halbes Atom Ba und Ca.

74 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

ein Molekül Wasser verliert; in letzterem Zustande nähert sich seine Zusammensetzung der Formel $(C_8H_{13}O_6)_2Ba$. Auf Kosten welcher der zwei Hydroxylgruppen dieser Wasserverlust stattfindet, ist nicht mit Gewissheit anzugeben. Aller Wahrscheinlichkeit nach vollzieht sich hier die Ausscheidung des Wassers nach denselben Gesetzmässigkeiten, wie bei der Bildung der Lactone, d. h. so, dass die in der γ -Stellung sich befindenden Hydroxylgruppen am meisten zur Abscheidung von Wasser und Bildung anhydridischer Körper geneigt sind. Diese Annahme wird ausserdem noch bestätigt durch die Angaben der unlängst erschienenen Arbeit von Lipp¹⁾ über das δ -Hexylen-glycol.

Auf diese Grundlagen hin kann der Verlust des Wassermoleküls des Baryumsalzes bei dem Trocknen desselben bei 100° folgendermassen ausgedrückt werden:

Es wird also auf diese Weise das Baryumsalz einer einbasischen Trioxyanhydridsäure erhalten. Hierbei ist besonders der Umstand bemerkenswerth, dass die einmal bei 100° getrockneten Baryum- oder Calciumsalze (alles oben Gesagte bezieht sich gleichfalls auch auf letzteres) bedeutend schwerer in Wasser löslich und nicht mehr fähig sind, aufs neue die Elemente des Wassers zu fixiren und Salze von der ursprünglichen Zusammensetzung zu bilden.

Wirkung der Baryum- und Calciumcarbonate beim Kochen. Bereits oben wurde erwähnt, dass beim Eindampfen im Wasserbade der in der Kälte mit kohlen-

¹⁾ Ber. 18, 3275.

saurem Baryt oder Kalk digerirten concentrirten Lösung des untersuchten Produktes auf der Flüssigkeitsoberfläche die Bildung eines Häutchens beobachtet wird. Die Analyse dieses letzteren zeigte, dass dasselbe einen weit grösseren Procentgehalt an Metall enthält, als den Normalsalzen von der Zusammensetzung $(C_8H_{15}O_7)_2M''$ und $(C_8H_{13}O_6)_2M''$ entspricht.

Die anfängliche Annahme, dass nämlich das untersuchte Produkt an und für sich keine gleichartige Verbindung, sondern nur ein Gemenge mehrerer Produkte ist, von welchen eines eine weniger energisch oxydirte Verbindung mit nur einer Carboxylgruppe (das untersuchte Produkt), die anderen aber weitere Oxydationsprodukte der letzteren Verbindung mit zwei oder sogar drei Carboxylgruppen vorstellen, erschien auf den ersten Blick am wahrscheinlichsten. Doch zahlreiche Analysen sowohl des durch Salpetersäure von verschiedener Stärke oxydirten Produktes selbst als auch des aus den Baryum- und Calciumsalzen mit höherem Metallprocentgehalt ausgeschiedenen Produktes gaben Resultate, die nur der einen Verbindung $(C_8H_{14}O_8)$, d. h. dem Tetraoxyoctolacton vollständig entsprachen.

Es zeigt sich, dass diese Widersprüche nur in der besonderen Befähigung des Baryum- und Calciumcarbonats liegen, beim Kochen in vollständig anderer Art zu wirken, nämlich neue, sogenannte basische Salze zu bilden, die ihrerseits auch nicht die einzigen ihrer Art sind, da die freien Erdalkalien (Aetzbaryt und theilweise auch Aetzkalk) noch weit energischer einwirken und Salze mit noch höherem Procentgehalt an Metall liefern.

Wenn man eine wässrige Lösung unseres Produktes mit kohlensaurem Baryt oder Kalk tüchtig kocht, darauf den Ueberschuss desselben entfernt und das Filtrat im Wasserbade abdampft, so bemerkt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Erscheinen eines schuppigen Häutchens, welches, indem es allmählich immer mehr die ganze Oberfläche überzieht, oft in Regenbogenfarben schimmert. Mit der Concentration der Flüssigkeit nimmt die Quantität des Häutchens immer mehr und mehr zu und fällt schliesslich allmählich zu Boden. Diese Salze können auch so erhalten werden, dass man das Eindampfen im Wasserbade nur bis zum Anfang der Häuten-

76 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

bildung fortsetzt, darauf der Flüssigkeit Alkohol zugefügt und den reichlichen flockigen Niederschlag auf einem Filter sammelt, mit Alkohol auswäscht, abpresst und im Exsiccator über Schwefelsäure austrocknet. Dieser Niederschlag stellt ein ebensolches, genügend reines, basisches Baryum- oder Calciumsalz dar. Wie dieses, so ist auch jenes Salz völlig amorph, ohne jede Spur von Krystallisation.

Viele Analysen dieser basischen Salze wurden ausgeführt, wobei sich ergab, dass ihre Zahlenresultate um 1% bis 1,5% schwanken (dieses bezieht sich mehr auf das Baryumsalz), was hauptsächlich von ihrer Gewinnungsart abhängig ist: von der Dauer des Kochens mit den kohlensauren Salzen, von dem Grade der Concentration u. s. w. Dennoch weisen alle Data der ausgeführten Analysen unzweifelhaft auf eine gewisse Constanz ihrer Zusammensetzung hin; ausserdem erlauben auch die Werthe einer Elementaranalyse von Proben derjenigen Salze, welche ihrem Metallprocentgehalt nach dem theoretisch berechneten am nächsten kamen, ihnen direct eine bestimmte Structur zuzuschreiben. Diese Salze verlieren durch Trocknen bei 100° bereits zwei Moleküle Wasser.

Hier einige der zahlreichen Daten von den Analysen dieser Salze:

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2140 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,1930 Grm. und gaben 0,1310 Grm. BaSO_4 .
2. 0,3205 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2895 Grm. und gaben 0,1995 Grm. BaSO_4 .
3. 0,2755 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2470 Grm. und gaben 0,1690 Grm. BaSO_4 .
4. 0,2370 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2145 Grm. und gaben 0,1465 Grm. BaSO_4 .
5. 0,3115 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,2815 Grm. und gaben 0,1960 Grm. BaSO_4 .
6. 0,1980 Grm. Salz wogen nach dem Trocknen bei 100° 0,1800 Grm. und gaben 0,1215 Grm. BaSO_4 .
7. 0,3325 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3095 Grm. CO_2 und 0,1280 Grm. H_2O .
8. 0,2640 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2445 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O .
9. 0,2580 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,2645 Grm. CO_2 und 0,0770 Grm. H_2O .

10. 0,3440 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,3555 Grm. CO₂ und 0,1045 Grm. H₂O.

A. Gefunden für die im Exsiccator getrockneten Baryumsalze:								Ber. f. d. Formel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8. C ₈ H ₁₆ O ₈ Ba:
C	—	—	—	—	—	—	25,39	25,26
H	—	—	—	—	—	—	4,28	4,15
Ba	35,99	36,60	36,07	36,34	37,00	36,08	—	36,34

Anmerkung. Die Analyse 7 ist mit einer Portion des Baryumsalzes ausgeführt worden, dessen Procentgehalt an Baryum im 4. Versuche bestimmt worden ist (36,34 %); Nr. 8 aber mit einer Portion des beim 3. Versuche (36,07 %) analysirten Salzes.

B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:								Ber. f. d. Formel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	9.	10. C ₈ H ₁₂ O ₈ Ba:
C	—	—	—	—	—	—	27,96	28,18
H	—	—	—	—	—	—	3,32	3,37
Ba	39,91	40,52	40,23	40,16	40,94	39,68	—	40,18

Anmerkung. Die Resultate des 9. Versuches sind durch Verbrennen des Baryumsalzes erhalten, in welchem das Metall im 4. Versuche (40,16 %) bestimmt wurde; die Resultate der 10. Analyse durch Verbrennen eines Salzes mit einem Procentgehalt an Metall von 40,23 % (3. Versuch).

2. Analysen der Calciumsalze.

1. 0,2570 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2240 Grm. und gaben 0,1265 Grm. CaSO₄.

2. 0,2845 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2460 Grm. und gaben 0,1375 Grm. CaSO₄.

3. 0,3615 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,3225 Grm. und gaben 0,1790 Grm. CaSO₄.

4. 0,2515 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, wogen 0,2175 Grm. und gaben 0,1210 Grm. CaSO₄.

5. 0,2470 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,3085 Grm. CO₂ und 0,1275 Grm. H₂O.

6. 0,1745 Grm. Salz, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2140 Grm. CO₂ und 0,0880 Grm. H₂O.

7. 0,3160 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4415 Grm. CO₂ und 0,1335 Grm. H₂O.

8. 0,2525 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,3605 Grm. CO₂ und 0,1075 Grm. H₂O.

A. Gefunden für im Exsiccator getrocknete Calciumsalze:							Ber. für die Formel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	C ₈ H ₁₆ O ₈ Ca
C	—	—	—	—	34,46	33,45	34,29
H	—	—	—	—	5,73	5,60	5,71
Ca	14,48	14,21	14,56	14,15	—	—	14,29

78 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

Bemerkung. Die Data des Versuches Nr. 5 sind durch Verbrennen des Calciumsalzes erhalten worden, dessen Procentgehalt an Calcium im Versuche 2 bestimmt worden ist (14,21 %); die Data des Versuches 6 aber bei der Analyse eines Calciumsalzes mit 14,15 % Ca (Versuch 4).

B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Calciumsalze:							Ber. für die Formel
	1.	2.	3.	4.	7.	8.	$C_8H_{12}O_6Ca$
C	—	—	—	—	38,11	33,94	39,34
H	—	—	—	—	4,69	4,73	4,92
Ca	16,61	16,44	16,32	16,36	—	—	16,40.

Die Resultate der Elementaranalysen Nr. 7 und 8 sind erhalten durch Verbrennen von Calciumsalzen, deren Procentgehalt an Ca in den Versuchen 3 und 1 bestimmt worden ist.

Alle oben angeführten Analysen der Baryum- und Calciumsalze stimmen hinsichtlich ihres Procentgehaltes an Ba, Ca, C und H genügend mit den Formeln: $C_8H_{16}O_8Me''$ (für die im Exsiccator getrockneten Salze) und $C_8H_{12}O_6Me''$ (für die bei 100° getrockneten Salze) überein.

Indem man nun den Austritt zweier Wassermoleküle aus jedem Salzmolekül beim Trocknen desselben bei 100° durch das Vorhandensein von zwei Paaren Hydroxyl, die im Verhältniss zu einander sich in der γ -Stellung befinden, erklärt und indem man den besonderen Charakter dieser Salze berücksichtigt, die bei anhaltendem Kochen mit kohlensauren Erdalkalien und darauf folgendem langsamen Eindampfen im Wasserbade und Fällen durch Alkohol sich bilden, so kann ihr Bau durch folgende rationelle Formel ausgedrückt werden:

Der bei 100° sich vollziehende Verlust zweier Moleküle Wasser kann durch folgendes Schema versinnlicht werden:

Die Existenz solcher Salze und ihre Fähigkeit, beim Erwärmen Wasser zu verlieren, ist bereits in der Literatur bekannt. So erklären Fr. Iwig und O. Hecht¹⁾, nachdem sie durch Oxydation des Mannits mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Erythrinsäure erhalten, die Structur des basischen Baryumsalzes dieser letzteren durch folgende Formel:

Indem dieses Salz beim Erwärmen Wasser verliert²⁾, geht es in ein neues Salz von folgender Structur über:

Ausser der Erythrinsäure geben ähnliche Salze auch die Lacton- und Glyconsäure.³⁾

Wirkung des Aetzbaryts und des Aetzkalks. Beim Behandeln einer concentrirten wässrigen Lösung des Tetraoxyoctolactons mit Aetzbaryt beobachtet man bereits in der Kälte die Bildung eines weissen, flockigen, rasch sich zu Boden setzenden Niederschlages. Die Entstehung eines ähnlichen Niederschlages findet auch durch Einwirkung von Aetzkalk statt. Die neutrale, sogar alkalische Reaction, welche bei der Einwirkung von Aetzbaryt in der Kälte oder beim leichten Erwärmen zu beobachten ist, verschwindet sogleich, sobald das Erwärmen bis zu einer höheren Temperatur gesteigert worden ist. Nachdem man Aetzbaryt beim Kochen bis zur alkali-

¹⁾ Ber. 19, 468 u. 14, 1760.

²⁾ Lamparter, Ann. Chem. 134, 260.

³⁾ A. Herzfeld, das. 220, 335.

schen Reaction hinzugehan und das Gemisch mit einer grossen Quantität Wasser bis zur grösstmöglichen Lösung des Niederschlages versetzt hat, filtrirt man die Flüssigkeit und leitet durch das erwärmte Filtrat einen Kohlensäurestrom, zur Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts als Baryumcarbonat. Die mit der Kohlensäure gesättigte Solution kocht man längere Zeit zur Entfernung der überschüssigen Kohlensäure, welche, wie bekannt, auf kohlensaures Baryum lösend einwirkt. Nach dieser Operation unterwirft man die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit erst auf freiem Feuer, darauf im Wasserbade dem Abdampfen. Beim Abdampfen beginnt alsbald die Bildung von Häutchen des schwerlöslichen Baryumsalzes. Die erste Absonderung dieses Salzes wird verworfen, da sie noch eine Beimengung von kohlensaurem Baryt enthält; die zweite und dritte Abscheidung des Salzes wird auf einem kleinen Filter gesammelt, zwei bis drei Mal mit Wasser abgewaschen und sorgfältig zwischen Papier abgepresst. Das Salz bildet Schüppchen von graugelber Farbe, die fettig anzufühlen und äusserst schwer in Wasser löslich sind. Um dieses Salz in noch reinerem Zustande zu erhalten, wird es nochmals in Wasser, von welchem eine recht grosse Quantität nöthig ist, gelöst und die wässrige Lösung aufs neue im Wasserbade eingedampft. Zu bemerken ist hierbei, dass die nochmalige Lösung dieses Salzes nur vor dem Austrocknen desselben bei 100° möglich ist, da das einmal bei dieser Temperatur getrocknete Salz ganz unlöslich ist.

Hier sind die Analysenresultate sowohl des im Exsiccator, als auch des bei 100° getrockneten Salzes zusammengestellt.

1. Analysen der Baryumsalze.

1. 0,2145 Grm. des Salzes wogen, nach dem Wasserverlust durch Trocknen bei 100°, 0,2065 Grm. und gaben 0,1685 Grm. BaSO_4 .
2. 0,2240 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,2155 Grm. und gaben 0,1755 Grm. BaSO_4 .
3. 0,1225 Grm. Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,1180 Grm. und gaben 0,0965 Grm. BaSO_4 .
4. 0,2645 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,2530 Grm. und gaben 0,2080 Grm. BaSO_4 .
5. 0,1740 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, wogen 0,1665 Grm. und gaben 0,1375 Grm. BaSO_4 .

6. 0,3720 Grm. des Salzes, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2955 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O .

7. 0,3235 Grm. des Salzes, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2520 Grm. CO_2 und 0,0965 Grm. H_2O .

8. 0,2450 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,2015 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O .

9. 0,3310 Grm. des Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,2725 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O .

A. Gefunden für die im Exsiccator getrockneten Baryumsalze:								Gef. f. d. Formel
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_8\text{Ba ba.}$
C	—	—	—	—	—	21,66	21,24	21,60
H	—	—	—	—	—	3,45	3,31	3,37
Ba	46,19	46,07	46,32	46,24	46,46	—	—	46,23.

B. Gefunden für die bei 100° getrockneten Baryumsalze:								Ber. f. d. Formel
	1.	2.	3.	4.	5.	8.	9.	$\text{C}_3\text{H}_{13}\text{O}_7\text{Ba ba.}$
C	—	—	—	—	—	22,43	22,45	22,51
H	—	—	—	—	—	3,15	2,94	3,05
Ba	47,98	47,88	48,09	48,34	48,56	—	—	48,18.

Wenn man diese Analysen durchsieht, so findet man, dass hier der Procentgehalt an Baryum noch mehr zugenommen hat, so dass man es folglich mit einem Salz von noch basischerem Charakter zu thun hat. Diesem Salze entspricht genau die Formel:

Dass ein Baryumsalz von dieser Structur nur ein Wassermolekül verlieren kann, da hier nur ein Paar Hydroxyle in der γ -Stellung sich befinden, wird auch durch Analysenresultate bestätigt.

Der bei dem Erwärmen stattfindende Process der Wasserabscheidung kann so dargestellt werden:

Das auf analogem Wege gewonnene Calciumsalz unterscheidet sich unbedeutend von demjenigen Calciumsalze, welches sich durch Einwirkung von Calciumcarbonat und nachfolgendes Abdampfen oder Fällen mit Alkohol bildet. Wenn auch im ersteren Falle eine gewisse Zunahme des Procentgehaltes an Calcium beobachtet wird, so giebt dieselbe uns doch, ihrer Geringfügigkeit wegen, kein Recht, den Calciumsalzen dieselbe Zusammensetzung, wie den Baryumsalzen zuzuschreiben.

Hier die Resultate der Procentgehaltbestimmung an Calcium in den durch Behandlung mit Aetzkalk gewonnenen Salzen.

	1.	2.	Berechnet für	Berechnet für
			$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_7\text{Ca ca:}$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Ca:}$
Ca	17,18	18,01	21,35	16,40.

Ungeachtet aller hier erhaltenen, streng mit den theoretischen Vorstellungen von dem Baue der basischen Salze übereinstimmenden Data, veranlasste dennoch der hohe Procentgehalt an Baryum in diesen Salzen Zweifel daran, ob wir es hier mit Derivaten in Form von basischen Salzen des ursprünglich benutzten Produktes von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ zu thun hatten. Zur Lösung dieser Frage wurden alle Barytsalze mit solch hohem Procentgehalt an Baryum (von 45 $\frac{0}{0}$ —48 $\frac{0}{0}$) gesammelt, mit Wasser geschüttelt, in einigen Tropfen Essigsäure gelöst und die so gewonnene essigsaure Lösung mit Bleiacetat gefällt. Das niedergefallene Bleisalz wurde sorgfältig gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; das von dem Schwefelblei getrennte Filtrat, bis fast zur Trockne eingedampft, wiederholt durch Alkohol und Aether gereinigt,

gab gegen Ende eine gewisse Menge einer gelben, syrupartigen Substanz, welche ihren Eigenschaften nach dem Tetraoxyoctolacton ähnlich war; die Analysen desselben bestätigten, dass wir hier wirklich Derivate in Gestalt von basischen Baryumsalzen des Tetraoxyoctolactons von der Formel $C_8H_{14}O_8$ vor uns hatten.

1. 0,2785 Grm. der Subst. gaben 0,4805 Grm. CO_2 u. 0,1690 Grm. H_2O .
2. 0,1675 Grm. der Subst. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,1025 Grm. H_2O .

Gefunden:

Ber. für die Formel:

	1.	2.	$C_8H_{14}O_8$
C	47,06	46,81	46,61
H	6,74	6,79	6,78.

Verhalten des Tetraoxyoctolactons gegen Wasser. Wasser wirkt in der Kälte nicht auf das Tetraoxyoctolacton ein, beim Erwärmen wird aber zugleich mit dem Auflösen desselben eine gewisse Verstärkung der Säureeigenschaften bemerkt (rothe Färbung des Lackmuspapieres und starke Kohlensäureentwicklung beim Zusatz von Baryumcarbonat) was als Bestätigung der Thatsache dient, dass beim Kochen mit Wasser ein gewisser Theil des Lactons die Elemente von Wasser aufnimmt, unter Bildung der entsprechenden Pentaoxydipropyleessigsäure von der Formel:

Verhalten des Tetraoxyoctolactons gegen alkoholische Lösung von Jod und Sublimat, nach der Methode von Hübl bereitet. Die theoretischen Erwägungen über die Structur des Tetraoxyoctolactons sprechen dafür, dass letzteres eine gesättigte Verbindung ist. Ausgeführte Titirversuche des Lactons nach der Hübl'schen Methode (alkoholische Solution von Jod und Sublimat) sowohl¹⁾, als auch nach

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. 253, 285, 286. 1884.

84 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure

der von Saytzeff modificirten Methode (alkoholische Lösung von Jod und Bromquecksilber)¹⁾ bestätigen dieses. Hier die Data:

1. Zu 0,2365 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. Hübl'sche Solution mit dem Titer 0,02358 hinzugefügt; nach 26 Stunden wurden zum Zurücktitriren 38,4 Ccm. unterschwefligsaurer Natronlösung verbraucht mit dem Titer 0,006 (zu Jod). Auf diese Weise sind 0,0054 Grm. Jod gebunden worden.

2. Zu 0,1965 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. derselben Solution hinzugegeben und nach Verlauf von 24 Stunden zum Zurücktitriren 38,9 Ccm. der unterschwefligsauren Natronlösung verbraucht. Gebunden waren also 0,0024 Grm. Jod.

3. Zu 0,2110 Grm. Substanz wurden 10 Ccm. der alkoholischen Lösung von Jod und Bromquecksilber mit dem Titer 0,0225 Grm. hinzugefügt; nach 16 Stunden wurden zum Rücktitriren 18,1 Ccm. unterschwefligsaurer Natronlösung mit dem Titer 0,01237 Grm. verbraucht. Es waren also 0,00111 Grm. Jod gebunden worden.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_3H_4O_3$:
J	2,28	1,22	0,53	0.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die geringe Quantität des gebundenen Jodes durch die bei dieser Methode unvermeidlichen Fehler bedingt.

Verhalten des Tetratetraoxyoctolactons gegen Jodwasserstoffsäure. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wirkt in der Kälte augenscheinlich nicht auf das Tetraoxyoctolacton ein; so zeigte eine mit demselben unter Abkühlen gesättigte wässrige Lactonlösung bei anhaltendem Stehen, anfangs in der Kälte, nachher bei gewöhnlicher Temperatur, gar keine Veränderung, ausser der in diesen Fällen gewöhnlichen dunkelrothen Färbung. Beim Erwärmen dieser Lösung mit Phosphor in einem Rohre auf 100° bildet sich eine bedeutende Quantität eines ölartigen Stoffes, welcher mit Wasserdämpfen überdestillirt und seinem Aussehen, seinem Geruche und seiner Consistenz nach grosse Aehnlichkeit mit Jodmethyl oder Jodpropyl hatte. Ausserdem war in der Flüssigkeit eine unbedeutende Menge irgend einer Säure vorhanden, die ein unkrystallisirbares Silber-

¹⁾ Bei dieser Modification werden bedeutend bessere Resultate erzielt, und ausserdem ist die alkoholische Lösung von Jod und Bromquecksilber bedeutend beständiger in ihrem Titer.

salz gab und welche ihrer geringen Quantität und Unreinheit wegen nicht untersucht werden konnte.

Oxydation des Calciumsalzes der Pentaoxydpropylelessigsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Wie die oben angeführten Untersuchungen über die oxydirende Eigenschaft der schwachen Salpetersäure auf Diallyloxalsäure gelehrt haben, so ist das einmal bei dieser Reaction gebildete Tetraoxyoctolacton bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure zu einer weiteren Oxydation nicht mehr fähig, es zersetzt sich hierbei direct, und giebt Anlass zur Bildung von Kohlen-, Ameisen- und Oxalsäure. Es war deshalb von Interesse zu ergründen, wie dieses Tetraoxyoctolacton sich gegen die oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung verhalten werde, d. h. unter Bedingungen einer möglichst wenig energischen Oxydation; ob es hierbei nicht gelingen sollte, die Oxydation zweier oder zum wenigsten eines Oxymethyls in Carboxyl zu bewerkstelligen ohne Zerstörung des ursprünglichen Produktes. Um diese Frage zu beantworten, wurde der unten beschriebene Oxydationsversuch ausgeführt.

Eine Kaliumpermanganatlösung (29 Grm. auf 1400 Grm. Wasser) wurde tropfenweise zu einer stark gekühlten wässrigen Solution des Calciumsalzes der Pentaoxydpropylelessigsäure (17 Grm. des trocknen Salzes, 8 Grm. Aetzkali und 1,400 Grm. Wasser) gegossen. Hierbei wurde anfangs eine fast momentane Entfärbung beobachtet, dann verlangsamte sich dieselbe immer mehr und mehr und gegen Ende hörte sie völlig auf. Nachdem die ganze Chamäleonlösung hinzugefügt war, wurde das Gemisch 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen. Der nicht in Reaction getretene Chamäleonüberschuss wurde durch eine schwache Lösung von unterschwefligsaurem Natron zerlegt, darauf die Flüssigkeit schwach erwärmt und von dem braunen Manganperoxyd abfiltrirt. Nach Einengung des Filtrats durch Abdampfen wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine reichliche Kohlensäureentwicklung bemerkt wurde, und danach mit Silbernitrat gefällt. Der entstandene Silberniederschlag (anfänglich weiss, nachher braun werdend) wurde auf dem Filter

gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von dem Schwefelsilber wurde mit Aetzkalk neutralisirt, das niedergefallene unlösliche Kalksalz abgeschieden (in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit fand sich nichts mehr vor), ausgewaschen und der Einwirkung von Essigsäure unterworfen, zur Abtrennung des oxalsauren Calciums (des sich nicht lösenden Theiles) von anderen, möglicher Weise hier enthaltenen Kalksalzen (essigsäure Lösung). Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Essigsäure einen äusserst geringen Theil des Niederschlages löst, der folglich fast ganz aus oxalsaurem Kalk bestand. In die essigsäure Lösung war (wie es die weiteren Untersuchungen zeigten) nur eine gewisse Quantität des Kalksalzes der ursprünglichen, nicht der Oxydation unterlegenen Säure übergegangen.

Das Tetraoxyoctolacton zerfällt also auch unter Bedingungen der allerschwächsten Oxydation in Kohlensäure und hauptsächlich in Oxalsäure.

Durch die oben angeführten Untersuchungen wurden Einblicke in die Constitution des Productes gewonnen, welches durch Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Diallyloxalsäure entsteht.

Die Gewinnung des Tetraoxyoctolactons von der Formel:

mit Hülfe dieser Reaction weist darauf hin, dass die Diallyloxalsäure, als eine ungesättigte Säure, bei ihrer Oxydation durch Salpetersäure ganz genau demselben Oxydationsprocesse unterliegt, welcher von A. Saytzeff bei der Gewinnung der Dioxystearinsäure durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung beobachtet worden ist.¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 300.

In diesem letzteren Falle bindet die ungesättigte Oelsäure anfänglich ein Atom Sauerstoff und bildet — als Zwischen-
glied — eine Glycidverbindung. Diese letztere fixirt, wie alle
ähnlichen Verbindungen, leicht die Elemente des Wassers, was
zu Entstehung von Dioxystearinsäure führt.

Bei der Diallyloxalsäure verläuft die erste Phase der Oxy-
dation aller Wahrscheinlichkeit nach auf analoge Weise, d. h.
auf Kosten zweier Doppelbindungen erfolgt eine directe Addi-
tion zweier Sauerstoffatome und die Bildung einer Glycid-
verbindung. Dieses kann durch folgendes Schema ausgedrückt
werden:

Die so gebildete Diglycidsäure bindet, indem sie die zur
Hydratation günstigen Bedingungen findet, die Elemente des
Wassers und bildet Tetraoxydipropylelessigsäure, welche infolge
des Vorhandenseins zweier Hydroxyle in der γ -Stellung aufs
neue Wasser verliert auf Kosten des alkoholischen und des
Carboxylhydroxyls und in Tetraoxyoctolacton übergeht.

Gleich wie alle Glycidverbindungen fähig sind, ausser
mit Wasser, sich auch direct mit Säuren zu verbinden, er-
weist auch unser Zwischenprodukt sich fähig, Salpetersäure zu
fixiren, die bei unseren Versuchen im Ueberschuss vorhanden
war, was durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

88 Bulitsch: Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure etc.

In dem gegebenen Falle erfolgt die Oxydationsreaction, allem Anschein nach, fast ausnahmslos in dieser Richtung. In der That wird das Produkt der Oxydation nach deren Vollendung sehr leicht durch Aether extrahirt, während das Tetraoxyoctolacton darin völlig unlöslich ist. Das durch Aether ausgezogene Produkt zersetzt sich beim Erwärmen sehr stark unter Entwicklung brauner Gase, beim Erwärmen aber mit Erdalkalien entwickelt sich Ammoniak unter Bildung unlöslicher basischer Baryum- oder Calciumsalze der Pentaoxydipropylelessigsäure und von salpetersaurem Kalk.

Dieser Process kann so dargelegt werden:

Was hierbei die Ammoniakbildung anbelangt, so findet hier wahrscheinlich ein Nebenprocess statt, wie ein solcher nach den Untersuchungen von A. Sauer und E. Ador¹⁾ bei der Behandlung des Nitroglycerins mit Aetzkali vor sich geht. Auf diese Weise wird auch hier ein Derivat des Tetraoxyoctolactons in Form eines unlöslichen basischen Calcium- oder Baryumsalzes erhalten. Deshalb ist auch das Kochen des Reactionsproduktes mit den Erdalkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung zu empfehlen, da man nur in diesem Falle überzeugt sein kann, dass aller Stickstoff dieses Zwischenproduktes ausgeschieden ist, unter entsprechender Vertretung der NO₂-Gruppe durch Wasserstoff.

¹⁾ Ber. 10, 1982.