

## 699. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxalessigester II.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. December).

Zur Vervollständigung früherer Angaben<sup>1)</sup> erlaube ich mir, in Kürze weitere Mittheilung über den Oxalessigester zu machen.

Was zunächst die Darstellung desselben anbelangt, so ist schon erwähnt worden<sup>2)</sup>, dass dieselbe sich auch mit Natriumäthylat bewerkstelligen lässt. Man bereitet sich letzteres aus einer gewogenen Menge Natrium und befreit es im Wasserstoffstrom bei 200° vollständig von Alkohol. Zu dem porösen weissen Rückstand giebt man direct die einem Molekül entsprechende Quantität Oxalester, welcher mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers verdünnt ist. Durch anhaltendes Schütteln gelingt es, das Natriumäthylat in Lösung zu bringen, indem man eine zu starke Erwärmung durch Abkühlen verhindert. Wahrscheinlich entsteht hierbei in der Weise, wie Claisen beim Benzoösäureester beobachtete<sup>3)</sup>, eine Verbindung von Oxalsäureester und Natriumäthylat<sup>4)</sup>, welche in diesem Falle sich durch ihre Aetherlöslichkeit auszeichnet. Giebt man zu der trüben Flüssigkeit dann einen kleinen Ueberschuss von Essigester, so scheidet sich nach einiger Zeit von selbst, rascher beim Erwärmen, der Natriumoxalessigester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus.

Die Ausbeute ist nach diesem der Claisen'schen Benzoylessigestersynthese<sup>5)</sup> analogen Verfahren ungefähr gleich der früher angegebenen. In günstigem Falle beträgt sie über 70 pCt. der Theorie. Höchst einfach wird die Gewinnung des Oxalessigesters durch Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natrium, welche zuerst mit Oxalester und dann mit Essigester in den berechneten Quantitäten versetzt wird. Die Menge der erhaltenen Natriumverbindung blieb aber im letzteren Falle immer unter 50 pCt. der Theorie.

Diese Berechnungen beziehen sich auf die Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2930 Anmerkung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 651.

<sup>4)</sup> Eine solche Verbindung  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{array}$  nimmt auch Arm-

strong zur Erklärung der Zersetzung des Oxalesters durch Natriumäthylat an. (Chem. News 29, 44).

<sup>5)</sup> Claisen und Lowmann, Diese Berichte XX, 651 und 2181.

Ich habe früher versucht <sup>1)</sup>, durch Verdoppelung der Natriummenge eine grössere Ausbeute zu erzielen. In der That entstand häufig mehr Natriumverbindung. Als es jedoch durch gewisse Vorsichtsmassregeln gelang, den Oxalessigester zu reinigen, stellte sich heraus, dass dieselbe kein einheitlicher Körper war und wahrscheinlich Natriumketipinsäureester und Natriumäthylat enthielt. Die Anwendung von mehr als einem Atom Natrium auf ein Molekul Oxalester ist also nicht zu empfehlen.

Der durch Zersetzung der Natriumverbindung mit verdünnten Säuren gewonnene Oxalessigester lässt sich im Vacuum destilliren, wenn man das übliche Trocknen mittels Kaliumcarbonat unterlässt, welches theilweise von dem öligen Ester gelöst wird und dann beim Erwärmen völlige Zersetzung veranlasst. Er destillirt unter einem Drucke von 24 mm bei 131—132° und bildet ein farbloses Oel von den früher angegebenen Eigenschaften.

Der Oxalessigester ist nach Obigem ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen. Die begonnenen Versuche führe ich im Folgenden an.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Ester in eigenthümlicher Weise. Unter Gasentwicklung verwandelt er sich in eine braune, dicke Flüssigkeit. Destillirt man dieselbe im Vacuum, so geht ein klares farbloses und hochsiedendes Oel über, welches sich als sehr indifferent erweist. Dieselbe Erscheinung zeigen alle Substitutionsproducte des Oxalessigesters, insbesondere der Phenyloxalessigester <sup>2)</sup> und der aus der Vereinigung von Oxalester und Bernsteinsäureester entstehende Körper.

Leitet man trockenes Ammoniak in die ätherische Lösung, so scheidet sich sofort ein krystallinisches weisses Derivat aus, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Anilin wirkt unter Wasseraustritt ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erstarrt das Oel zu einem Brei feiner Kryställchen.

Phenylhydrazin <sup>3)</sup> liefert unter Wasseraustritt das normale Derivat,  $C_{14}H_{18}N_2O_4$ , welches in Blättchen krystallisirt und bei 76 bis 78° schmilzt.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Oxalessigester und Harnstoff, so krystallisirt nach einigen Tagen eine farblose Substanz aus, der offenbar die Formel  $C_9H_{14}N_2O_5 + C_2H_5OH$  zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 590.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 592.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 3227.

Das Hydroxylamin-derivat ist ölig. Dasselbe ist nicht näher untersucht worden, da Piutti<sup>1)</sup> dasselbe dargestellt und durch Reduction in inactive Asparaginsäure übergeführt hat.

Salpetrige Säure giebt ein in der Kälte krystallisirendes Isonitrosoderivat.

Versuche, die Methylgruppe durch Jodmethyl und Natrium oder Natriumäthylat in den Oxalessigester einzuführen, sind bisher von geringem Erfolge begleitet gewesen. Die stärker saure Natur des Oxalessigesters und die Unbeständigkeit desselben gegen Natriumäthylat erschweren hier die Durchführung der Reaction, die beim Acetessigester und verwandten Körpern so leicht gelingt. In der folgenden Mittheilung ist die Darstellung des Methyloxalessigesters auf anderem Wege beschrieben.

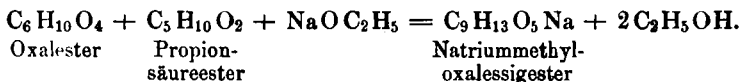
#### 700. Wilhelm Wislicenus und Eduard Arnold: Ueber den Methyloxalessigester.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. December.)

In derselben Weise, wie von dem Einen von uns aus Oxalsäure- und Essigsäureester der Oxalessigester gewonnen wurde, vereinigen sich auch andere Fettsäureester mit dem Oxalester, Homologe des Oxalessigesters bildend. So entsteht der Methyloxalessigester nach folgender Gleichung:



Die Synthese lässt sich sowohl mit Natrium als auch mit Natriumäthylat ausführen, doch ist in dem vorliegenden Falle das letztere vorzuziehen. Man verfährt am besten so, dass man, wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben ist, alkoholfreies Natriumäthylat mit Aether und Oxalester in dem von der Gleichung geforderten Mengenverhältnisse zusammenbringt und einen kleinen Ueberschuss von Propionsäureester hinzufügt. Nach mehrstündigem Erwärmen krystallisirt die reine Natriumverbindung zu etwa 40—50 pCt. der Theorie aus. Aus derselben erhält man durch verdünnte Säuren den

<sup>1)</sup> Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1887, 300.