

Nach diesem Verfahren erhält man nur 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute, und die Hauptprodukte der Reaction bestehen aus Gemischen hochsiedender Flüssigkeiten von neutraler und saurer Natur, deren Untersuchung nicht abgeschlossen ist.

320. Arthur Michael und John E. Bucher: Zur Constitution der Oxalessigsäure.

(Eingegangen am 25. Juni).

Oxalessigester sowie unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, mehrmals in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt, geben quantitativ in Oxalessigsäure über, die durch Erwärmung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid das Acetoxymaleinhydrid¹⁾ liefert. Auch der aus Silberoxalessigester und Aethyljodid dargestellte Aethoxyfumarester²⁾ giebt bei der gleichen Behandlung Oxalessigsäure, verseift man aber den Ester mit kaltem, verdünntem Alkali, so lässt sich die bei 132—134° schmelzende Aethoxyfumarsäure gewinnen. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Säure wird dieselbe in das flüssige Anhydrid der Aethoxymaleinsäure verwandelt, welche Verbindung mit Wasser behandelt die entsprechende Säure vom Schmp. 125—127° liefert. Auch aus der Aethoxymaleinsäure entsteht durch Behandlung mit Salzsäure die Oxalessigsäure.

Die Darstellung der Aethoxymaleinsäure machte es wünschenswert, die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinester von Neuem³⁾ zu untersuchen. Im Verhältniss von genau zwei Molekülen Natriumäthylat auf ein Molekül Dibromester bildet sich grösstentheils Aethoxyfumarester, nebenbei etwas unsymmetrischer Diäthoxybernsteinester, wendet man aber das Natriumäthylat im etwas grösseren Verhältniss an, so werden die relativen Mengen der Reactionsprodukte umgekehrt, indem durch Addition von Alkohol der Aethoxyfumarester in unsymmetrischen Diäthoxybernsteinester übergeht; in keinem Fall wurde die Bildung von Aethoxymaleinester beobachtet. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Acetylendicarbonester in der Kälte entsteht ein Gemisch von unsymmetrischem Diäthoxybernstein-, Aethoxyfumar- und Aethoxymaleinester, erlitzt man aber den Acetylenester mit Alkohol, so bilden sich nur die beiden letzten Verbindungen.

Die Gegenwart von Oxymethylen in Formylpropionester und Formylcampher hat man geglaubt, einerseits aus der Entstehung von O-Acetylidenen aus denselben, anderseits aus der Bildung von

¹⁾ Diese Berichte 28, 2511. ²⁾ Nef, Ann. d. Chem. 276, 226.

³⁾ Diese Berichte 28, 2512.

O-Alkylhomonologen aus Natriumoxymethylencampher folgern zu müssen. Ist eine solche Beweisführung gültig, so kann man mit gleicher Begründung schliessen, dass der Oxalessigsäure und deren Estern nicht Keton- sondern Carbinolconstitution zukomme, da dieselben ebenfalls *O-Acetyl*derivate geben und aus Silberoxalessigester und Aethyljodid ein *O-Aethyl*homologes, der Aethoxyfumarester, gewonnen wird. Dass man aus solchen Versuchen nicht auf die Existenz einer Carbinolgruppe in der Oxalessigsäure schliessen darf, geht hervor erstens aus der Entstehung der Säure durch Erwärmung von



und zweitens aus der Bildung von Oxalessigsäure durch Einwirkung von Wasser auf Acetoxymalein-anhydrid und der Entstehung der gleichen Säure bei der Behandlung von Aethoxyfumarester mit Salzsäure. Wenn Oxalessigsäure ein Carbinolderivat wäre, so könnte dieselbe wegen ihrer Entstehung aus Acetoxymalein-anhydrid nur die Hydroxymaleinsäure darstellen; dagegen nach ihrer Bildung aus Aethoxyfumarester müsste sie die Hydroxyfumarsäure sein, da man niemals die Ueberführung einer fumaroïden in eine maleinoïde Modification durch Salzsäure beobachtet hat, und es ist übrigens die Beständigkeit der Oxalessigsäure gegen Salzsäure kaum mit der Auffassung derselben als ein maleinoïdes Derivat vereinbar.

Die Schwierigkeit zum Verständniss dieser Reactionen verschwindet, wenn man annimmt, dass die zunächst entstehenden Hydroxysäuren labil sind und in $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ übergehen. Auch dem Oxalessigester muss man die Ketone constitution zuschreiben, da derselbe durch Verseifung in Oxalessigsäure verwandelt wird und die aus Acetoxymalein-anhydrid, sowie aus Aethoxyfumarester gewonnene Oxalessigsäure bei der Esterificirung in Oxalessigester übergeht; hervorzuheben ist auch, dass Natriumoxalessigester entgegen dem Verhalten des Silberderivats mit Methyljodid, obwohl schwierig, doch zum Theil in ein C-Derivat übergeht¹⁾.

Eine Erklärung des gesammten Verhaltens des Oxalessigesters und des Natriumderivats hat der Eine²⁾ von uns früher angegeben und mit derselben in voller Uebereinstimmung stehen die Resultate der vorliegenden Untersuchung.

¹⁾ W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. 246, 336.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 37, 473, 46, 198.