

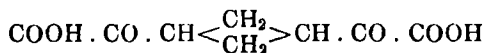
424. O. Kaltwasser: Ueber die Tetramethylen-1.3-Dioxalylsäure, ein Condensationsproduct aus Paraformaldehyd und Brenztraubensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

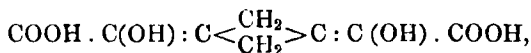
(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschluss an die von Hrn. Prof. Doebner publicirten Untersuchungen über die Condensationen der Brenztraubensäure mit Aldehyden habe ich das Einwirkungsproduct von Brenztraubensäure auf Paraformaldehyd in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure einem Studium unterzogen. Für die bei Ausführung dieser Arbeit ertheilten Rathschläge spreche ich Hrn. Prof. Doebner auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Bei der Behandlung von Paraformaldehyd und Brenztraubensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_6$, welche auf Grund ihrer Eigenschaften, namentlich auch durch die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte, als ein Derivat des Tetramethylens erkannt wurde. Als Ausdruck für ihre Constitution kommen zwei Formeln in Betracht:



oder die tautomere Form:



sodass die Säure als Tetramethylen-1.3-Dioxalylsäure bezeichnet werden kann.

Darstellung und Eigenschaften der Säure.

Zur Darstellung der Säure verfährt man am besten folgendermaassen: In einem Kölbchen von ca. 250 ccm Inhalt löst man unter Erhitzen 30 g Paraformaldehyd in 40 g Brenztraubensäure auf. Zu der vollständig erkalteten Lösung fügt man in kleinen Portionen 60 ccm reine concentrirte Schwefelsäure. Hierbei färbt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit schnell dunkel. Die stattfindende Wärmeentwicklung wird durch Abkühlung soweit gemässigt, dass die Temperatur nicht über 60° steigt. Nachdem die Schwefelsäure vollständig eingetragen ist, erwärmt man 15 Minuten auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur des Reactionsproductes kurze Zeit auf 120° steigt. Oftmals schon während dieses Erwärmens, jedenfalls aber beim Erkalten, scheidet sich ein Theil der Säure aus. Nach längerem Stehen giesst man unter Umrühren auf einmal in 100 ccm Wasser. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure als sandiges und bräunlich aussehendes Pulver ab. Zur vollständigen Abscheidung kühlt

man einige Stunden mit Eis, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

Die Ausbeute an roher Säure beträgt 14—15 g.

Aus der Mutterlauge scheidet sich nach einiger Zeit noch etwas Säure ab, deren Menge ungefähr 3 g beträgt.

Der Schmelzpunkt dieser Rohsäure liegt zwischen 234—236°.

Zur weiteren Reinigung krystallisirt man die Säure unter Zusatz von Thierkohle aus der zwanzigfachen Menge Alkohol um, dann wiederholt aus der zwanzigfachen Menge Wasser, bis sie vollständig farblos geworden ist. Aus den sich hierbei ergebenden Mutterlaugen kann man durch Eindampfen eine weniger reine Säure gewinnen.

Die Säure krystallisirt aus concentrirten, wässrigen Lösungen ohne Krystallwasser in Blättchen, aus verdünnten Lösungen in Tafelchen, welche unter Zersetzung zwischen 239.5—240.5° schmelzen.

Die Säure, welche einen bitteren Geschmack besitzt, ist schwer löslich in kaltem Wasser, Holzgeist, Weingeist und Eisessig, erheblich leichter, wenn man sie mit den genannten Lösungsmitteln erhitzt. Leicht löslich ist die Säure in kaltem Aceton, dagegen so gut wie unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

In kalten Lösungen von kohlen-sauren und fixen Alkalien löst sich die Säure farblos auf, erhitzt man jedoch, so nehmen die Lösungen eine intensiv gelbe Färbung an. Die Lösung der Säure in Wasser färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid stark rothbraun.

Auf einer Spaltung der Säure beruhen ihre Reductionswirkungen. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt. Fehling'sche Lösung lässt bei längerem Erhitzen mit einer Probe der Säure Kupferoxydul fallen. Die Analysen der Säure entsprechen der Formel $(C_4H_4O_3)_x$.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6$ resp. $(C_4H_4O_3)_2$.

Procente: C 48.00, H 4.00.

Gef. » » 48.03, » 3.98.

Auf dem gewöhnlichen Wege Salze der Alkalimetalle darzustellen, gelang nicht in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Säure beim Erwärmen mit Alkalien. Es wurde deshalb in folgender Weise gearbeitet: 2 g der Säure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung soweit abgekühlt, dass noch keine Abscheidung der Säure erfolgt. Zu der noch warmen Lösung wurde nun soviel alkoholische Kalilauge gegeben, dass die Flüssigkeit gerade anfang alkalisch zu reagiren.

Es fiel sofort das Kaliumsalz in weissen, verfilzten Nadeln, welche sehr leicht in Wasser löslich sind, aus.

Analyse: Ber. für $C_6O_6H_7K$.

Procente: K 16.39.

Gef. » » 16.12.

In ähnlicher Weise wurde das Natrium- und Ammoniumsalz dargestellt. Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen Nadeln; das Ammoniumsalz in langen, verfilzten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Alkohol sind.

Analyse: Ber. für $C_8O_6H_7Na$.

Procente: Na 10.36.

Gef. » » 10.57.

Ber. für $C_8O_6H_7NH_4$.

Procente: NH_3 7.83.

Gef. » » 7.64.

Durch Umsetzung wurden aus dem Ammoniumsalz noch das Silber-, Zink- und Bleisalz erhalten.

Das Silbersalz scheidet sich hierbei in glänzenden Blättchen ab, welche sich leicht am Licht unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzen. Es enthält im Gegensatz zu den sauren Alkalisalzen zwei Silberatome.

Analyse: Ber. für $C_8O_6H_6Ag_2$.

Procente: Ag 52.17.

Gef. » » 51.97.

Das Zinksalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Das Bleisalz besteht aus büschelförmig angeordneten Nadeln.

Baryumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Cobaltnitrat und Nickelnitrat gaben mit der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes keine Niederschläge.

Neben den vorher beschriebenen Salzen mit anorganischen Basen wurde die Darstellung auch einiger Salze organischer Basen versucht. Es wurden hierzu Piperidin und Phenylhydrazin benutzt.

Zur Gewinnung des Piperidinsalzes löste man 5 g Säure in 200 ccm absolutem Alkohol auf und gab zu dem Filtrat eine Lösung von 5 g Piperidin in 25 ccm absolutem Alkohol. Nun wurde solange Aether zugesetzt, bis die Flüssigkeit anfang sich zu trüben. Nach einigen Stunden schied sich die neue Verbindung in Blättchen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 145—147°.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6, 2C_5H_{11}N$.

Procente: N 7.57.

Gef. » » 7.60.

In gleicher Weise erhielt man das Phenylhydrazinsalz der Säure. Nur dauerte hierbei die Abscheidung etwas länger. Das Phenylhydrazinsalz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Sie schmelzen bei 194°.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6, 2C_6H_5N_2$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.37.

Zersetzung der Säure durch Aetzkalkalien.

Um die Zersetzungsproducte der Säure durch Aetzkalkalien feststellen zu können, wurden in einem Kölbchen 20 g Säure mit 40 g Kalilauge (2 Theile Kalihydrat und 1 Theil Wasser) erhitzt. Das Kölbchen stand zunächst mit einer leeren, doppelt tubulirten Flasche, welche gekühlt werden konnte, sodann mit vier kleinen Waschflaschen in Verbindung. Die Waschflaschen enthielten einige Cubikcentimeter Brom.

Beim Beginn des Erhitzens färbte sich die Flüssigkeit im Kölbchen gelb und allmählich begann eine Gasentwicklung. Das hierbei mit überdestillirende Wasser condensirte sich in der ersten Flasche. Nach kurzer Zeit war das Brom entfärbt. Es wurden jetzt die Waschflaschen entfernt und das entweichende Gas angezündet. Dasselbe brannte mit leuchtender Flamme. Das Reactionsproduct in den Waschflaschen erwies sich als Aethylenbromid.

Nach dem Aufhören der Gasentwicklung im Kölbchen wurde der Rückstand in demselben nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert. Auf Zusatz von Calciumchlorid fiel ein Niederschlag aus, welcher sich beim Erwärmen nicht löste. Eine Analyse des Niederschlages bestätigte, dass derselbe aus oxalsaurem Calcium bestand.

Die Zersetzungsproducte waren demnach Oxalsäure und Aethylen.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die Säure wurde als Zersetzungsproduct eine Säure erhalten, welche sowohl durch ihren Schmelzpunkt wie durch ihr Calciumsalz als Oxalsäure erkannt wurde.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Versuche, den Ketoncharakter der Säure mittelst des Oxims, Hydrazons oder der Natriumbisulfitverbindung nachzuweisen, führten zu keinem Resultat. Hydroxylamin und Natriumbisulfit wirkten überhaupt nicht ein, während die Versuche mit Phenylhydrazin nicht zum Hydrazon, sondern zum Hydrazid der Säure führten.

Zur Herstellung dieses Hydrazides löste man 10 g Säure in 250 ccm 60procentiger Essigsäure auf und gab hierzu eine Lösung von 15 g Phenylhydrazin in 100 ccm 60procentiger Essigsäure. Es wurde nun am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Hierbei trübte sich bald die Flüssigkeit und schon nach kurzer Zeit schied sich ein hellgelb gefärbter, krystallinischer Körper ab. Derselbe wurde noch heiss abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Die Mutterlauge gab nach zweistündigem Erhitzen noch eine weitere Ausbeute an Hydrazid.

Die Phenylhydrazidverbindung der Säure ist ein gelber, krystallinischer Körper, welcher in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und unter Zersetzung zwischen 225—227° schmilzt. Derselbe giebt die für die Hydrazide zweibasischer Säuren charakteristische Reaction, indem eine Lösung in conc. Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid beim Erwärmen sich tief rothviolet färbt.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6 + 2C_6H_5N_2 - H_2O = C_8H_6O_4(C_6H_7N_2)_2$.

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.57.

Verhalten der Säure gegen concentrirte Schwefelsäure.

Um die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Säure feststellen zu können, wurden 5 g derselben in 50 ccm conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Oelbad auf 145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, woraus sich ein neuer Körper in Form von Prismen abschied.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde letzterer analysenrein erhalten. Derselbe schmilzt erst über 300°. Die Analyse ergab, dass die Säure durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zwei Molekeln Wasser verloren hatte, mithin sich aus ihr ein Anhydrid oder Lacton gebildet hatte.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_6 - 2H_2O = C_8H_4O_4$.

Procente: C 58.54, H 2.44.

Gef. » » 58.37, » 2.50.

In kalten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate ist dieser anhydrid- oder lactonartige Körper unlöslich. Bei längerer Einwirkung von verdünnter Natronlauge nimmt derselbe Wasser wieder auf und geht in die Säure über, die ihrerseits bei stärkerem Erhitzen mit Aetzalkalien in Oxalsäure und Aethylen zerfällt.

Bildung von Halogenadditionsproducten.

Um zu prüfen, ob in der Säure doppelte Bindungen vorhanden seien, wurde versucht, Additionsproducte mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure herzustellen.

Alle darauf bezüglichen Versuche schlugen jedoch fehl. Selbst beim Erhitzen im Rohr mit ganz concentrirten Säuren schied sich der grösste Theil der Säure unverändert ab, während ein schwacher Buttersäuregeruch darauf hinwies, dass ein ganz geringer Theil eine weitgehende Zersetzung erfahren hatte.

Ein besseres Resultat wurde erzielt, als zur Bildung von Additionsproducten Chlor und Brom verwendet wurden. Beim Einhalten folgender Versuchsbedingungen bilden sich leicht diese Halogenadditionsproducte.

15 g Säure wurden in einem Kölbchen mit 150 ccm Essigäther übergossen. Unter Kühlung wurde hierzu solange getrocknetes Chlor-

gas geführt, bis vollständige Lösung der Säure eingetreten war. Die in eine Krystallisirschale filtrirte Lösung schied nach einigen Tagen die Chlorverbindung in Nadeln ab. Dieselbe wurde mit wenig Chloroform angerührt und abgesaugt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton- und Chloroform erhielt man weisse Nadeln, welche langsam erhitzt zwischen 182.5—183.5° unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure schmelzen. Das Chloradditionsproduct ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aceton, Chloroform, sehr schwer dagegen in Aether. Die Analyse zeigt, dass 4 Chloratome sich an die Säure angelagert haben.

Analyse: Ber. für $C_8H_8Cl_4O_6$.

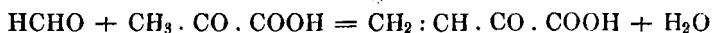
Procente: Cl 41.52.
Gef. » » 41.29.

In ähnlicher Weise wurde bei der Darstellung des Bromadditionsproductes verfahren. Hierbei ist ein Ueberschuss von Brom zu vermeiden, da derselbe der Reindarstellung der Bromverbindung sehr hinderlich ist. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol sind, dagegen sehr schwer in Benzol. Sie schmelzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen 165—170°.

Structur der Säure.

Bei Erörterung der Frage nach der Constitution dieser neuen Säure kommen ausser der einfachen Molekularformel $C_4H_4O_3$ noch die doppelte $(C_4H_4O_3)_2$ und die dreifache $(C_4H_4O_3)_3$ in Betracht.

Nimmt man an, die Säure hätte die Zusammensetzung $C_4H_4O_3$, so wäre dieselbe nach der Gleichung



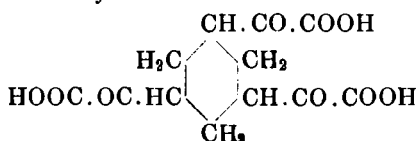
entstanden. Es hatte demnach ein Mol. Formaldehyd auf ein Mol. Brenztraubensäure eingewirkt unter Austritt eines Mol. Wasser; die Säure wäre mithin eine Methylenbrenztraubensäure.

Gegen diese Auffassung spricht aber im voraus der hohe Schmelzpunkt der Säure, welcher bei 239.5—240.5° liegt, denn eine Säure, welche sich von der Brenztraubensäure nur durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Methylen ableitet, wird, wenn auch nicht flüssig sein, so doch wahrscheinlich einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen, wie sich nach den Erfahrungen in homologen Reihen ergeben hat. In ihrem chemischen Verhalten müsste sie der Brenztraubensäure gleichen. Sie müsste eine starke Säure sein, mithin beständige Salze bilden, was aber nach den im experimentellen Theil dieser Arbeit mitgetheilten Untersuchungen nicht der Fall ist. Auch die resultatlosen Versuche, Bromwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure anzulagern, deuten darauf hin, dass der Säure eine andere Zusammensetzung als die einfache $CH_2 : CH \cdot CO \cdot COOH$ zukommen muss, da eine Säure dieser Art durch Chlorwasserstoff leicht in ein Chlorderivat der α -Ketobuttersäure hätte übergehen müssen.

Bei Berücksichtigung der dreifachen Molekularformel $(C_4H_4O_3)_3$ muss man die Entstehung der Säure aus drei Mol. Formaldehyd und drei Mol. Brenztraubensäure nach der Gleichung



voraussetzen. Es würde dann die Säure sehr wahrscheinlich ein Abkömmling des Hexahydrobenzols von der Constitution



sein. Dieser Körper, eine symmetrische Hexahydrobenzolktriketotricarbonsäure, müsste durch Abspaltung von Oxalsäure leicht in Hexahydrobenzol übergeführt werden können oder würde vielleicht durch Schmelzen mit Kalihydrat in Phloroglucin übergehen. Alle Versuche, welche nach dieser Richtung unternommen wurden, waren erfolglos. Schmelzen mit Aetzkali führte zur Oxalsäure, dabei trat ein schwacher Geruch nach Buttersäure auf. Aber wenn auch die soeben genannten Körper nicht aus der Säure erhalten wurden, so hätte die Säure als Abkömmling des Hexahydrobenzols irgend ein anderes Benzolderivat bei der Einwirkung der verschiedensten Reagentien liefern müssen.

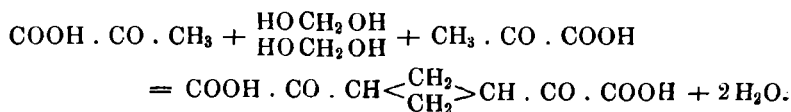
Es bleibt schliesslich als Ausdruck für die Constitution der Säure nur die zweifache Molekularformel $(C_4H_4O_3)_2$ übrig. Hierfür sprach die Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der Methode der Siedepunkterhöhung (Lösungsmittel Aethylalkohol) vorgenommen wurde. Vier Bestimmungen, welche Hr. Paul Ens die Freundlichkeit hatte, im physikalischen Institut der Universität Halle auszuführen, ergaben die Zahlen

237.5 122.9 196.2 und 185.3

während $(C_4H_4O_3)_2$ das Molekulargewicht 200 besitzt.

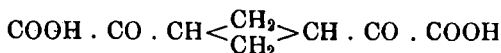
Es haben also bei Annahme der zweifachen Molekularformel zwei Mol. Formaldehyd auf zwei Mol. Brenztraubensäure unter Wasseraustritt eingewirkt. Auch hier macht sich die schon vielmals beobachtete Thatsache geltend, dass der Formaldehyd und der Paraformaldehyd als Methylenglycol wirkt.

Formulirt man diesen Vorgang, so erhält man die Gleichung:

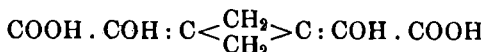


Nach derselben tritt je ein Mol. Brenztraubensäure mit zwei Mol. Methylenglycol zusammen, indem je ein Wasserstoffatom der Methylgruppe der Brenztraubensäure mit je einer Hydroxylgruppe des Methylenglycols als Wasser austritt.

Man erhält so einen viergliedrigen Ring und die Säure ist ihrer Structur nach ein Abkömmling des Tetramethylens. Neben der oben angeführten Diketonform



kommt noch die tautomere Form

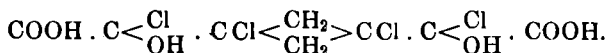


in Betracht.

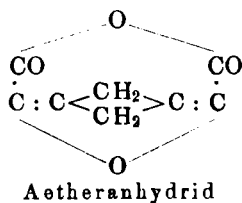
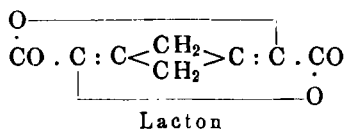
Während sich der Zerfall der Säure durch Aetzalkalien in zwei Mol. Oxalsäure und zwei Mol. Aethylen in gleich zufriedenstellender Weise durch beide Formeln erklären lässt, kann die Bildung der übrigen Reactionsproducte nur unter Annahme der zweiten Formel ihre Erklärung finden.

Besäße die Säure Ketoncharakter, so hätte sich leicht ein Oxim oder ein Hydrazon bilden müssen; wie sich aber im experimentellen Theil dieser Arbeit zeigte, gelang eine Darstellung dieser Körper auf keine Weise.

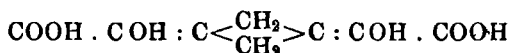
Die Anlagerung von vier Atomen Chlör spricht ferner dafür, dass die Säure zwei doppelte Bindungen besitzt. Dieser Auffassung trägt nur die zweite oben angegebene Formel Rechnung. Die Chlorverbindung hat demnach die Constitution



Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Säure entstand unter Austritt von zwei Mol. Wasser ein lacton- oder anhydrid-artiger Körper. Der Austritt von zwei Mol. Wasser ist bei Berücksichtigung der Diketonformel unwahrscheinlich und nur unter Voraussetzung einer vorhergegangenen Umlagerung von Wasserstoffatomen zu erklären. Bei Zugrundelegung der tautomeren Form erklärt sich dagegen leicht diese Reaction. Der hierbei entstehende Körper ist dann entweder ein Lacton oder ein Aetheranhydrid, entsprechend folgenden Strukturformeln:



Ob die Lacton- oder Aetheranhydridformel, welche beide vielgliedrige Ringe enthalten, den Vorzug verdient, muss dahingestellt bleiben. Die Bildung des Tetrachlorids sowie die Entstehung des Anhydrids sprechen jedenfalls dafür, dass die Säure die Constitution einer Tetramethylen-1,3-dioxalylsäure



besitzt.

Ausser der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Säure wurde noch eine Säure vom Schmp. 284.5—286.5° erhalten. Man gewinnt dieselbe durch Erhitzen der bei der Darstellung der Rohsäure gewonnenen Mutterlauge auf 155—160°.

Ausser dem Baryumsalz, welches in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, wurden keine weiteren Verbindungen dieser letzteren Säure dargestellt.

Die weitere Untersuchung dieser Säure und ihrer Derivate, die Bestimmung ihrer Constitution konnte ich wegen Uebertritts in die chemische Industrie nicht ausführen.