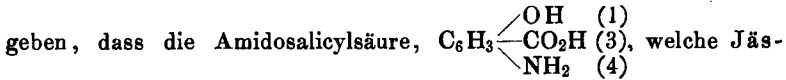


Bei der Einwirkung des Anilins auf die Amidosalicylsäure:



und  $\text{NH}_3$  aus, 1 Atom Wasserstoff des Amids im Anilin tritt an Stelle von  $\text{CO}_2\text{H}$  und der Rest des Anilins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ , an Stelle von  $\text{NH}_2$ .

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist dadurch gegeben,



schin untersucht hat, beim Erhitzen mit Anilin dieselben beiden Verbindungen vom Schmelzpunkt 70 und 141° liefert, was offenbar nur geschehen kann, wenn die Reaction wie angenommen vor sich geht.

Greifswald, den 1. November 1889.

---

### 518. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Brom auf den Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Oxalessigester lassen sich die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe leicht durch Brom ersetzen. Es entstehen so die Verbindungen:

Monobromoxalessigester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$   
und

Dibromoxalessigester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Da der letztere bei weitem leichter als der erstere zu erhalten ist, so sei seine Beschreibung vorangestellt.

#### Dibromoxalessigester.

Oxalessigester wird in irgend einem indifferenten Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff oder trockenem Aether gelöst, und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Brom versetzt. Die Flüssigkeit nimmt schliesslich Farbe und Geruch des Broms an und es gelingt nicht, durch Schütteln der Lösung mit Soda und durch Abdunstenlassen des Lösungsmittels im Vacuum oder im getrockneten Luftstrom sie davon zu befreien. Sobald man indessen beginnt, das zurückgebliebene Oel im Vacuum zu destilliren, so geht zuerst eine kleine Menge einer dunklen, heftig riechenden Flüssigkeit fort und es folgen

die fast farblosen Fractionen, welche den Dibromoxalessigester enthalten. Nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum erhält man ihn rein. Er ist eine fast farblose ölige Flüssigkeit, welche bei etwa 20 mm Druck zwischen 165—168° siedet, in Wasser unlöslich ist und mit Eisenchlorid keinerlei Färbung giebt.

0.1444 g gaben 0.1461 g Kohlensäure und 0.0400 g Wasser.

0.3193 g gaben 0.3475 g Bromsilber.

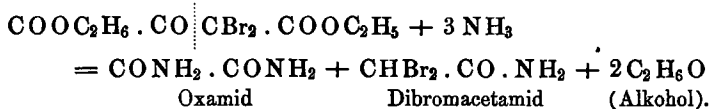
0.3550 g gaben 0.3900 g Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}O_5Br_2$
C	27.6	—	27.7 pCt.
H	3.1	—	2.9 »
Br	46.3	46.7	46.2 »

Die Ausbeute ist etwa der Menge des angewandten Oxalessigesters gleich und würde wahrscheinlich grösser sein, wenn der käufliche Oxalessigester ganz rein wäre.

Der Dibromoxalessigester spaltet sich sehr leicht und zwar wird bei diesen Spaltungen immer die Bindung zwischen der Ketongruppe und der  $CBBr_2$ -Gruppe gelöst. So scheidet sich schon bei der kürzesten Berührung mit Natronlauge oxalsaures Natron ab. Die Oxalsäure wurde als Kalksalz abgeschieden und durch die Kalkbestimmung nachgewiesen (gefunden 38.2 pCt.  $CaO$ ; berechnet für  $C_2O_4Ca + H_2O$ : 38.4 pCt.  $CaO$ ).

In demselben Sinne erfolgt die Spaltung mit Ammoniak:



Wenn man Dibromoxalessigester mit Ammoniak (am besten alkoholischem) übergiesst, so entsteht sofort ein fester weisser Körper, der aus heissem Wasser in kleinen verzweigten Nadelchen krystallisiert. Derselbe zeigt alle Eigenschaften, Reactionen und die Zusammensetzung des Oxamids. Bei dem Verdunsten des Filtrates vom Oxamid krystallisiert Dibromacetamid aus. Das Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus A. bei 155—156° und zeigte einen Gehalt an Brom und Stickstoff. Dieser Zerfall des Dibromoxalessigesters stimmt überein mit der von Fittig, Daimler und Keller<sup>1)</sup> beschriebenen Zersetzung des Tetrabromketipinsäureesters:



Diese ähnlich constituirte Verbindung wird von Ammoniak glatt in Oxamid und Dibromacetamid zerlegt.

Wie sehr durch den Eintritt der zwei Bromatome der Gehalt des Oxalessigester-moleküls gelockert wird, zeigt auch die Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 196.

wirkung des Phenylhydrazins auf den Dibromoxalessigester. Mischt man die beiden Substanzen, so bildet sich unter Erwärmung ein fester Körper, welcher nur in siedendem Eisessig etwas löslich ist. Derselbe schmolz, rasch erhitzt, zwischen 270 und 273°; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit Eisenchlorid intensiv violettroth. Es lag also Oxalsäurediphenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$  vor, wie sich auch bei der Analyse herausstellte. (Gefunden 20.75 pCt.; berechnet 20.74 pCt. Stickstoff.)

#### Monobromoxalessigester.

Der Monobromoxalessigester ist viel schwieriger darzustellen, da man von ganz reinem Oxalessigester ausgehen und denselben mit genau der berechneten Menge trockenen Broms, am besten in Schwefelkohlenstofflösung, versetzen muss. Die Reinigung des Oxalessigesters kann durch fractionirte Destillation des käuflichen Präparates im Vacuum geschehen, ist aber zuverlässiger, wenn man erst die leicht zu reinigende Natriumverbindung darstellt. Besonders im letzteren Falle ist allerdings ein ziemlich beträchtlicher Verlust zu beklagen. Unterlässt man aber diese Reinigung, so erhält man bei der Bromirung ein entweder durch unveränderten Oxalessigester oder durch Dibromoxalessigester verunreinigtes Product.

Ein mit aller Vorsicht dargestelltes Präparat von Monobromoxalessigester stellte eine farblose Flüssigkeit von stechendem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch dar. Die Ausbeute war ungefähr der Menge des angewandten reinen Oxalessigesters gleich.

Die Reinigung geschah durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Sodalösung, Verdunstenlassen des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff oder Aether) im Vacuum über Schwefelsäure und fractionirte Destillation im Vacuum. Der Siedepunkt des reinen Esters lag unter einem Drucke von 8—12 mm zwischen 144 und 147°.

0.2718 g gaben 0.1881 g Bromsilber.

0.2361 g gaben 0.3103 g Kohlensäure und 0.0924 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}O_5Br$
C	35.84	35.96 pCt.
H	4.36	4.12 „
Br	29.45	29.96 „

Die alkoholische Lösung des Esters färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth.

Es erschien mir als die interessanteste Aufgabe, diesen Ester durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl in die noch unbekanntes Säure



überzuführen, was aber auf keinerlei Weise gelingen wollte. Offenbar ist die Säure zu unbeständig, um auf diesem Wege dargestellt werden

zu können. Dass sie jedoch wahrscheinlich vorübergehend bei der Einwirkung von Alkali entsteht, zeigt folgender Versuch: Wenn man einige Tropfen des Monobromoxalessigesters mit der doppelten Menge Wasser und einer gleichen Tropfenzahl etwa 30 procentiger Natronlauge versetzt, dann löst sich ein Theil des öligen Esters und die Reaction der Lösung wird neutral oder selbst sauer (beim Erwärmen). Setzt man nun einige Tropfen Fehling'sche Lösung zu, so tritt beim Erwärmen sofort Reduction zu Kupferoxydul ein, was auf die Anwesenheit einer Verbindung mit der reducirenden Gruppe  $-\text{CO}.\text{CHOH}-$  hindeutet. Sobald man soviel Alkali zugesetzt hat, dass aller Ester sich löst und die Reaction alkalisch bleibt, ist die Zersetzung soweit vorgeschritten, dass man keine Reduction der Fehling'schen Lösung mehr wahrnehmen kann. Die Reaction ist zur Erkennung von Monobromoxalessigester neben Oxalessigester oder Dibromoxalessigester geeignet.

Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich auch aus dem Monobromoxalessigester etwas Oxamid ab; das Filtrat davon ist roth gefärbt und zeigt keine Neigung zur Krystallisation beim Verdunsten. Dem Oxamid würde als anderes Spaltungsproduct Monobromacetamid entsprechen; letzteres ist aber bekanntlich viel weniger beständig als Dibromacetamid und konnte wohl aus diesem Grunde nicht nachgewiesen werden. Nur etwas Bromammonium fand sich unter den Reactionsproducten.

### 519. A. Polis: Ueber Zinntetraphenyl.

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zinnverbindungen der aromatischen Reihe wurden 1871 zuerst von Ladenburg<sup>1)</sup> isolirt und studirt, jedoch beschränkte sich diese Untersuchung auf die Darstellung des Zinntriäthylphenyls  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5$  und des Zinnäthylphenylchlorids  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ . Sieben Jahre später nahm Aronheim<sup>2)</sup> das Studium der aromatischen Zinnverbindungen wieder auf; er stellte eine Reihe wohl characterisirter Verbindungen dar, welche sich als Zinndiphenyl- und Zinntriphenyl-derivate erwiesen. Jedoch gelang es Aronheim nicht, das Zinn ausschliesslich an aromatische Reste zu binden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 254.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 145.