

erhalten, während 900g Anilin wiedergewonnen wurden. Herr Heussler (Liebig's Annalen 260, 233) hat die Zersetzung des Diazoamidobenzols für sich oder in Paraffinlösung untersucht und ebenfalls die Bildung der beiden Amidodiphenyle beobachtet; indess beträgt die nach seinem Verfahren erhaltene Ausbeute kaum den 6. Theil der von mir erreichten.

Wird eine Lösung von Diazobenzol in Chinolin durch Erwärmen zersetzt, so findet ebenfalls Reaction statt; die erwartete Bildung von Phenylchinolin liess sich nicht nachweisen, dagegen war in nicht unerheblicher Menge Amidoazobenzol entstanden. Eine Erklärung dieser complexen Reaction steht aus.

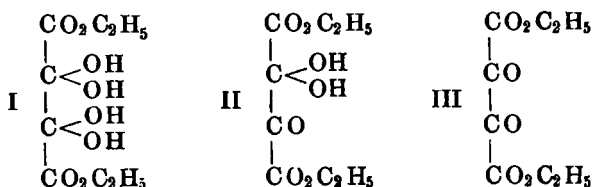
288. Richard Anschütz und Emilio Parlato: Ueber den Dioxobernsteinsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit H. Geldermann festgestellt, dass sich bei der Behandlung von dioxyweinsaurem Natrium mit absolutem Alkohol und Salzsäure ein Diäthylester der Dioxyweinsäure bildet, aber es gelang damals nicht, die Verbindung in reinem Zustand zu gewinnen. Der Beweis, dass der gesuchte Ester entstanden war, wurde durch die Gewinnung seiner Hydrazin- und seiner Harnstoff-Verbindung: des Diphenylizin-dioxyweinsäureesters und des Diureido-dioxyweinsäureesters erbracht.

Die Frage, ob der aus der Dioxyweinsäure mit Alkohol und Salzsäure entstehende Aethylester eine Tetroxy- oder eine Dioxy-monoketo- oder schliesslich eine Diketoverbindung ist, ob ihm die Formel I, II, oder III zukommt



veranlasste mich, gemeinschaftlich mit Hrn. Parlato die früheren Versuche wieder aufzunehmen. Diesmal gelang es, den gesuchten Aether herauszuarbeiten und zwar nach der von mir gemeinschaftlich

mit meinem Freunde Amé Pictet zur Gewinnung der Weinsäure-ester ermittelten Methode¹⁾.

Wir verfahren zunächst so, dass wir, wie bereits mitgetheilt, je 30 g dioxyweinsaures Natrium mit 120 g absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung den Alkohol mit trockner Salzsäure sättigten. Nach drei- bis viertägigem Stehen wird die carmoisinrothe Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem abgeschiedenen Kochsalz vorsichtig getrennt und unter stark vermindertem Druck sorgfältig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Mit dem Rückstand kann man die Behandlung mit absolutem Alkohol und Salzsäure von neuem vornehmen. Hat man sämtliches Wasser auf diese Weise entfernt, so löst sich der Rückstand in trockenem Aether auf, wobei manchmal eine Trübung eintritt. Das ätherische Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich nunmehr grösstentheils unter stark vermindertem Druck unzer- setzt destilliren lässt.

Anfangs ergaben die Analysen stets zu hohe Werthe:

I.	0.2250 g	Substanz	lieferten	0.3898 g	Kohlensäure	und	0.1161 g	Wasser.
II.	0.2290 g	»	»	0.3860 g	»	»	0.1245 g	»
III.	0.2169 g	»	»	0.3728 g	»	»	0.1210 g	»
IV.	0.2273 g	»	»	0.3928 g	»	»	0.1182 g	»
V.	0.2641 g	»	»	0.4603 g	»	»	0.1369 g	»
VI.	0.1965 g	»	»	0.3402 g	»	»	0.1030 g	»

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₆	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	47.52	47.24	45.90	46.87	47.12	47.53	47.22 pCt.
H	4.95	5.73	6.04	6.19	5.17	5.75	5.82 »
O	47.52	—	—	—	—	—	»
	99.99						

Bessere Resultate wurden erhalten, als wir zwischen die Wasserstrahlpumpe und das Manometer ein mit Phosphorsäureanhydrid beschicktes Trockenrohr einschalteten.

¹⁾ Die Angabe von H. v. Pechmann und K. Jenisch (dies Berichte XXIV, 3250), dass die β -Oxyglutarsäure sich nach unserer Methode nicht ätherificiren liesse, ist nicht richtig. Wie Kekulé in seinem vor zwei Jahren in der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag: »Ueber die Constitution des Pyridins« mittheilte, ist der Ester der β -Oxyglutarsäure nach unserer Methode ohne Schwierigkeit erhalten worden. Er siedet unzer- setzt unter etwa 11 mm Druck bei 150°. Anschütz.

VII. 0.1715 g Substanz lieferten 0.2981 g Kohlensäure und 0.0808 g Wasser.
 VIII. 0.1304 g » » 0.2263 g » » 0.0617 g » »

	Berechnet für $C_8H_{10}O_6$	Gefunden	
		VII.	VIII.
C	47.52	47.40	47.33 pCt.
H	4.95	5.23	5.25 »

Aus diesen Analysen geht hervor, dass der analysirte Ester zwei Ketogruppen enthalten muss. Denn für den Dioxymonoketo- und den Tetraoxybernsteinsäureester berechnen sich folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe:

	$C_8H_{12}O_7$	$C_8H_{14}O_8$
C	43.63	40.33 pCt.
H	5.45	5.87 »

Der analysirte Ester leitet sich also nicht von der freien Säure:
 $C(OH)_2CO_2H$ ab, welche Victor Meyer, Auwers und Lash
 $C(OH)_2CO_2H$

Miller¹⁾ kennen lehrten, sondern von der Säure: $CO \cdot CO_2H$
 $CO \cdot CO_2H$.

Wenn wir dem Natriumsalz der Dioxyweinsäure die Formel:
 $C(OH)_2 \cdot CO_2Na + 2H_2O$ zuschreiben, wozu Kekulé²⁾ geneigt ist,
 $C(OH)_3 \cdot CO_2Na$
 so werden durch die Behandlung mit Alkohol und Salzsäure und
 darauf folgende Destillation nicht nur die Natriumatome durch Aethyl-
 gruppen ersetzt, sondern auch sämtliche vier Moleküle Wasser ab-
 gespalten.

Man könnte den Ester, dem zweifellos die Formel: $CO \cdot CO_2C_2H_5$
 $CO \cdot CO_2C_2H_5$
 zukommt, als Diketobernsteinsäureester bezeichnen, oder im
 Hinblick auf den Namen Diacetyl als Diäthoxalyl. Ohne damit
 den Beschlüssen der internationalen Commission für die Reform der
 chemischen Nomenklatur vorgreifen zu wollen, werde ich der Ver-
 bindung auf Kekulé's Vorschlag, der sich viel mit chemischen
 Nomenklaturfragen beschäftigt hat, den Namen »Dioxobernsteinsäureester«
 geben. Als »Oxo«-Sauerstoff bezeichnet also Kekulé
 den doppelt mit Kohlenstoff verbundenen Sauerstoff.

Der Dioxobernsteinsäureester ist eine dickliche Flüssigkeit von
 orangegelber Farbe, wie man letzteres von einem aliphatischen
 α -Diketon erwarten konnte und besitzt einen schwachen, nicht unan-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2015.

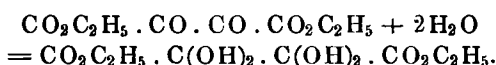
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

genehmen Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt: $d_4^{20} = 1.1873$. Unter 12 mm Druck siedet der Dioxobernsteinsäureester unzersetzt bei 115—117°. In $\frac{2}{3}$ völlig reinem Zustand siedet der Aether auch unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 233—234°. Die Destillation des Dioxobernsteinsäureesters wurde stets im Wasserstoffstrom vorgenommen.

Versetzt man den Dioxobernsteinsäureester mit Wasser im Verhältniss von einem Molekül zu zwei Molekülen Wasser, so verschwindet die orange-gelbe Färbung und es entsteht unter beträchtlicher Erwärmung eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich ebenfalls klar in wasserfreiem Aether auflöst. Diese Lösung bleibt farblos auch nach dem Versetzen mit geschmolzenem Chlorcalcium. Man wird kaum fehl greifen, wenn man annimmt, dass unter diesen Umständen der

Dioxobernsteinsäureester in den Tetraoxybernsteinsäureester

übergegangen ist:



Der Tetraoxybernsteinsäureester verliert bei dem Versuch, ihn unter 12 mm Druck zu destilliren, bei 70—75° Wasser und geht in den Dioxobernsteinsäureester über. In Wasser löst sich der Tetraoxybernsteinsäureester ungemein leicht und lässt sich der wässrigen Lösung nur sehr unvollkommen mit Aether entziehen. Viel leichter kann man aus einer ätherischen Lösung des Tetraoxybernsteinsäureesters diesen Ester mit Wasser wegnehmen.

Als Nebenproduct wird bei der Rectification des rohen Dioxobernsteinsäureesters eine unter 12 mm Druck bei 208—212° siedende, ebenfalls intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, mit der wir uns noch nicht eingehender beschäftigt haben.

Bringt man den reinen Dioxobernsteinsäureester mit der nöthigen Menge Phenylhydrazin zusammen, so entsteht der früher bereits beschriebene, bei 120° schmelzende Körper. Neue Analysen gaben mit den früheren übereinstimmende Resultate:

- I. 0.1925 g Substanz lieferten 0.4418 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.
 II. 0.1630 g » » 0.3747 g » » 0.0883 g »
 III. 0.2751 g » » 34.6 ccm Stickstoff bei 18° unter 763 mm Druck.

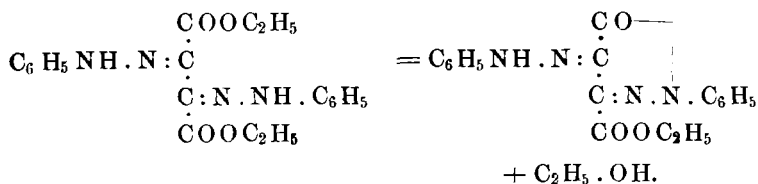
Berechnet		Gefunden			
für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$		I.	II.	III.	
C	62.83	62.59	62.69	—	pCt.
H	5.76	6.09	6.01	—	»
N	14.66	—	—	14.67	»

Lässt man Phenylhydrazin auf den mit der äquimolekularen Menge Wasser versetzten Dioxobernsteinsäureester auf dem Wasserbad unter gelinder Erwärmung einwirken, so entsteht als Hauptproduct ein aus Alkohol in orangerothern Nadelchen krystallisirender, bei 154° schmelzender Körper. Derselbe ist identisch mit einem früher bereits beobachteten Product und seine Analysen stimmen auf die Formel des Osazons des Dioxobernsteinsäureesters weniger einem Molekül Alkohol.

- I. 0.1735 g Substanz lieferten 0.4099 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser.
 II. 0.1665 g Substanz lieferten 0.3923 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.
 III. 0.2080 g Substanz lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 21° unter 751 mm Druck.
 IV. 0.3160 g Substanz lieferten 45.3 ccm Stickstoff bei 13° unter 756 mm Druck.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₃		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	64.28	64.43	64.25	—	—	pCt.
H	4.76	5.05	4.99	—	—	»
N	16.67	—	—	17.32	16.92	»
O	14.29	—	—	—	—	»
	100.00					

In der That lässt sich derselbe Körper auch quantitativ aus dem Osazon des Dioxobernsteinsäureesters durch Kochen mit Eisessig erhalten. Die Verbindung ist identisch mit dem von W. Wislicenus und Scheidt kürzlich¹⁾ aus dem Aethoxyloxalessigester mit Phenylhydrazin erhaltenen Hydrazon-Ketopyrazoloncarbonsäureester, und die Vermuthung der genannten Fachgenossen, dass wir die Verbindung früher schon unter Händen gehabt hätten, war ganz richtig. Aus dem Osazon der Dioxobernsteinsäure entsteht die Verbindung nach der Gleichung:

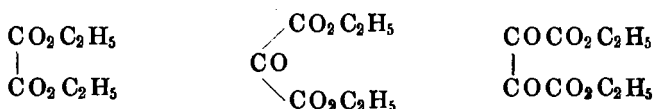


Die weitere Untersuchung der Dioxobernsteinsäureester behalten wir uns vor.

Wir hoffen, dass es uns nunmehr auch gelingt, den Oxomalonsäureester darzustellen, der sich von dem bekannten Ester der Mes-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4212.

oxalsäure durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser unterscheiden würde. Man hätte alsdann in den drei Estern:



die Anfangsglieder einer homologen Reihe von Substanzen, bei denen die CO-Gruppe die Homologie bedingt.

Bonn den 12. Juni.

289. M. Schöpf: Ueber Acridonderivate.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Eine in dem letzten Heft dieser Berichte S. 1733 erschienene Arbeit von C. Graebe und K. Lagodzinski: »Ueber Phenylanthranilsäure und Acridon« veranlasst mich, schon jetzt über eine Reihe von Versuchen zu berichten, um mir und meinen Mitarbeitern den ungestörten Fortgang unserer Untersuchungen in der unten näher bezeichneten Richtung zu sichern.

Die durch frühere Mittheilungen¹⁾ von mir bekannt gewordene Methode der Einwirkung von Anilin auf Halogenbenzole, die in der *o*- und *p*-Stellung zum Halogen negative Substituenten, wie NO₂, COOH, SO₃H etc., enthalten, ermöglicht die Herstellung substituierter Phenylanthranilsäuren. Am Schluss meiner letzten Mittheilung hatte ich schon darauf hingewiesen, dass ich mit der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf einige substituirte *o*-Anilido-benzoësäuren beschäftigt bin. Lässt man nämlich auf diese Säuren concentrirte Schwefelsäure einwirken, so tritt alsbald intensive Fluorescenz auf. Ich hielt es von vornherein für sehr wahrscheinlich, dass sich hier unter Wasserabspaltung eine ringförmige Verbindung gebildet habe, die dem Acridin sehr nahe steht. Diese Vermuthung habe ich bestätigt gefunden. Aus der *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure (Phenylanthranil-*m*-sulfosäure) entsteht nach der folgenden Gleichung:

¹⁾ Diese Berichte XXII, 900, 3281; XXII, 3440; XXIV, 3771.