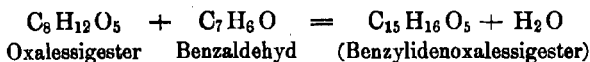


509. Wilhelm Wislicenus und Andreas Jensen:  
Zur Kenntniss des Oxalessigesters.

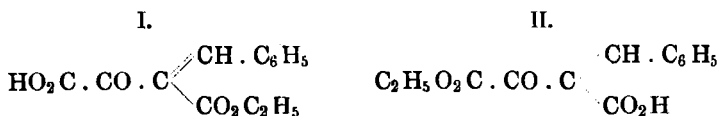
(Eingegangen am 24. November: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

I. Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.

Ganz in derselben Weise wie der Acetessigester <sup>1)</sup> lässt sich der Oxalessigester mit Aldehyden condensiren. Um dies an einem Beispiele festzustellen, wurde ein Gemenge gleichmolecularer Mengen von Oxalessigester und Benzaldehyd unter Abkühlen mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und in verschlossenem Gefässe einige Tage stehen gelassen. Die Mischung erstarrte zu einem Krystallbrei und wurde von der öligen Beimengung, die vorläufig nicht untersucht wurde, auf Thontellern befreit. Nach diesem Verfahren gelingt es, 60–70 pCt. vom angewendeten Oxalessigester an einem rein weissen krystallinischen Condensationsproduct zu erhalten. Nach der Gleichung



sollte man den Benzyliden-Oxalessigester erwarten, der wahrscheinlich auch in dem öligen Nebenproduct enthalten ist. Der krystallisirte Körper ist jedoch eine Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$  — Benzylidenoxalessigester-säure. Von den beiden Formeln:



die einer solchen Säure zukommen können, scheint uns wegen der unten beschriebenen, allerdings complicirten Zersetzung des Kupfersalzes, Formel I die wahrscheinlichere zu sein.

Die theilweise Verseifung des Benzylidenoxalessigesters erklärt sich durch das Auftreten von Wasser bei der Condensation von Oxalessigester und Benzaldehyd.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man die Säure in langen, dünnen, glänzenden, verfilzten Nadelchen, die bei 104–105° schmelzen. Chlor ist in dem Product nicht vorhanden.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$
C	62.2	62.4	62.5 pCt.
H	4.7	4.7	4.8 „

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, Petroläther und heissem Wasser. In Alkalien und Soda

<sup>1)</sup> Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 270.

ist sie leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Im Vacuum lässt sich die Säure zum Theil unzersetzt destilliren, ein anderer Theil erleidet gleichzeitig tiefgehende Zersetzung.

Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt Zerfall in Benzaldehyd, Oxalsäure und Essigsäure ein, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Benzaldehyd auf, der sich durch seinen Geruch verräth. Die Benzylidengruppe ist also mit dem Oxalessigester sehr wenig fest verbunden. Das Product zeigt dieselbe Unbeständigkeit wie der Benzylidenacetessigester.

Die Titration der Säure lieferte nachstehendes Resultat:

0.6500 g verbrauchten zur Neutralisation 25.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge, während sich für  $C_{13}H_{12}O_5$  26.2 berechnen lassen. Als Indicator diente Lackmus, welches durch eine Lösung der Säure geröthet wird.

Das Kupfersalz lässt sich gewinnen, wenn man die Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt.

Es fällt dann als ein hellgrünes dickes Oel aus, das nach einiger Zeit erstarrt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether und Alkohol leicht, in Benzol etwas schwieriger löslich. Aus heissem Methylalkohol krystallisirt es in grünen rhomboëdrischen Blättchen, die bei 117—119° schmelzen.

In diesem Zustande enthält es augenscheinlich 2 Moleküle Methylalkohol, der theilweise schon im Exsiccator über Schwefelsäure abgegeben wird. Das lufttrockne Kupfersalz wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{11}O_5)_2Cu + 2CH_3OH$
C	53.9	54.1 pCt.
H	4.7	4.8 "
Cu	10.1	10.2 "

Eine andere Menge des methylalkoholhaltigen Kupfersalzes wurde im Toluolbad bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Gefundener	Berechneter Gewichtsverlust
9.9	10.3 pCt.

Das getrocknete alkoholfreie Salz schmolz unter Zersetzung bei 145°. Kupferbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{11}O_5)_2Cu$
Cu	11.7	11.4 pCt.

Eigenthümlich verhält sich das Kupfersalz beim Erhitzen, wobei sich der Geruch nach Zimmtsäureester wahrnehmen lässt. Eine kleine Menge des Salzes wurde daher im Vacuum destillirt, wobei in der That ein Oel vom Siedepunkt und Geruch des Zimmtsäureesters erhalten wurde, während sich ein anderer Theil des Salzes in com-

plicirter Weise zersetzt. Aus dem Oel konnte durch Verseifen leicht die in Wasser schwer lösliche Zimmtsäure (Schmp. 132<sup>0</sup>) erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
C	72.6	73.0 pCt.
H	6.2	5.4 „

Aus Oxalessigester und Benzaldehyd kann man also auf diesem allerdings complicirten Wege Zimmtsäureester gewinnen. Wie ein Blick auf die oben angegebenen Formeln zeigt, spricht diese Beobachtung für die Formel I. Die aus Benzaldehyd und Oxalessigester entstehende Säure lässt sich auch als Mono-Aethylester einer  $\alpha$ -Oxalzimmtsäure bezeichnen.

Wenn man die Säure in verdünnt alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammenbringt, so erstarrt das Gemisch zu einem weissen Krystallbrei. Das Product ist ein Phenylhydrazinsalz der Säure. Aus Alkohol krystallisirt es in sternartig vereinigten Nadelchen, die bei 99<sup>0</sup> unter Gasentwicklung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
C	64.0	64.0 pCt.
H	5.7	5.6 „
N	8.1	7.9 „

Das Product hat sich also durch einfache Addition des Phenylhydrazins zu der Säure gebildet, wandelt sich aber leicht unter Wasserverlust in ein Hydrazon um. Schon im Exsiccator nimmt es an Gewicht ab und färbt sich gelblich. Wenn man eine kleine Menge mit Wasser kocht, so löst es sich zuerst klar auf, dann aber trübt sich plötzlich die Lösung unter Ausscheidung eines öligen, schwach gelblich gefärbten Hydrazons. Das letztere konnte nicht in krystallisirtem Zustand erhalten werden. Seine Untersuchung unterblieb daher.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxalessigester.

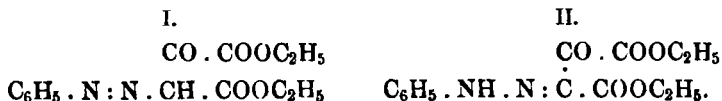
Die Einwirkung von Diazobenzol auf  $\beta$ -Ketonsäureester ist zuerst von Victor Meyer<sup>1)</sup> studirt worden und wird auch jetzt noch lebhaft bearbeitet. Nach den Arbeiten von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> und von Rich. Meyer<sup>3)</sup> entstehen hierbei nicht die sogenannten gemischten Azoverbindungen, sondern Hydrazone. R. Meyer hat bei dieser Angelegenheit auch die Ansicht geäußert, dass durch die Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2075.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 247, 190.

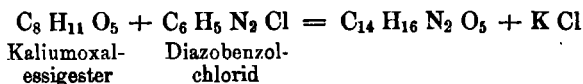
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 118.

wirkung von Diazobenzolchlorid auf Oxalessigester nicht der Benzol-azo-oxalessigester (I.), sondern das Monohydraton des Dioxyweinsäureesters (II.) gebildet werden würde.



Unsere Untersuchung liefert in der That ein Resultat, welches die Ansicht R. Meyer's als die richtige erscheinen lässt. Eine Besprechung der Frage der gemischten Azoverbindungen und des hervorragenden Antheils, den Forscher, wie Claisen, v. Pechmann und Bamberger an der Klärung dieser Frage haben, soll im Interesse der räumlichen Ausdehnung dieser Arbeit unterbleiben.

Wenn man Oxalessigester in der berechneten Menge verdünnter Kalilauge löst und eine schwach salzsaure frisch bereitete Lösung von 1 Mol. Diazobenzolchlorid unter guter Kühlung allmählich hinzufügt, so scheidet sich ein hellrother Körper ab, der sich zu zähen Klumpen zusammenballt und beim Durcharbeiten mit Eiswasser fest wird. Aus diesem Product kann man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol eine in langen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung darstellen, die bei 72—73° unter Gasentwicklung schmilzt und die nach der Gleichung:



zu erwartende Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Berechnet
C	57.6	57.5 pCt.
H	5.6	5.5 „
N	10.0	9.6 „

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Chloroform, lässt sich aus Alkohol, Methylalkohol und Benzol umkrystallisiren und löst sich nicht in Wasser. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert, auf Zusatz von Kaliumbichromat indessen tief violett gefärbt. Die Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Kalilauge, etwas langsamer auch in Sodalösung.

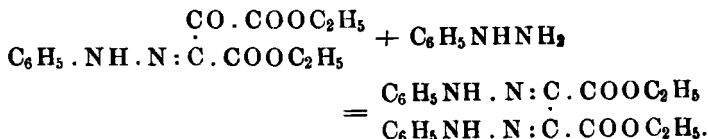
Die Farbenreaction ist nach v. Pechmann ein Anzeichen dafür, dass wirklich ein Hydraton und nicht eine Azoverbindung vorliegt. Die Alkalilöslichkeit theilt unser Product mit dem entsprechenden Acetessigesterderivat und man muss wohl mit V. Meyer<sup>1)</sup> annehmen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2121 Anmerkung.

dass Hydrazone mit genügend negativen Radikalen saure Eigenschaften besitzen.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Wenn der Körper wirklich das Monohydrizon des Dioxyweinsäureesters ist, dann muss er mit Phenylhydrazin das bereits bekannte Osazon des Dioxyweinsäureesters liefern.

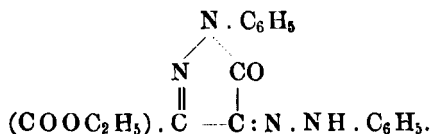


Es ist dies in der That der Fall. Man löst das Einwirkungsproduct von Diazobenzol auf Oxalessigester in etwas Alkohol und versetzt diese Lösung mit der einem Molekül entsprechenden Menge reinen Phenylhydrazins. Nach kurzer Zeit scheiden sich intensiv gelbe prismatische Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 119—120° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$
N	14.9	14.7 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Aether und in Alkohol. Nach ihren Eigenschaften ist sie identisch mit dem von Anschütz und Geldermann<sup>1)</sup> aus Dioxybernsteinsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen Product.

Die Umwandlung ins Pyrazolonderivat verläuft denn auch in der erwarteten Weise und liefert den bereits bekannten Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester,



Zu diesem Zwecke braucht man nur den oben erwähnten Osazon-dioxyweinsäureester mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig zu kochen. Versetzt man die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser, so gesteht sie zu einem Krystallbrei von orangefarbenen Nadelchen. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 152—153° und ist völlig identisch mit dem Product, das Wislicenus und Schmidt<sup>2)</sup> aus Aethoxyloxalsäureester und Phenylhydrazin und An-

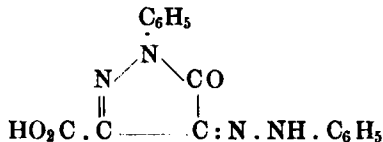
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 130.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 4212.

schütz und Parlato<sup>1)</sup> aus dem Osazon des Dioxyweinsäureesters durch Kochen mit Eisessig erhalten haben.

Durch Kochen mit verdünnter wässriger Kalilauge wird der Ester verseift. Aus der Lösung fällt beim Ansäuern ein gelber flockiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristische Krystallform der

Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäure,



annimmt und unter Gasentwicklung bei 231—232° schmilzt. Diese Säure ist bisher auf drei verschiedenen Wegen dargestellt worden und zwar

- 1) von Knorr<sup>2)</sup> aus Dioxyweinsäure,  
 $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ ,
- 2) von Wislicenus und Scheidt<sup>3)</sup> aus Aethoxyl-Oxalessigester,  
 $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,
- 3) hier aus Oxalessigester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

In den beiden ersten Fällen traten 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaction, im letzten Falle 1 Molekül Diazobenzol und 1 Molekül Phenylhydrazin. In allen Fällen entsteht dieselbe Säure, die sich von der Ziegler'schen<sup>4)</sup> Diphenylizindioxyweinsäure ableitet.

Formazylverbindungen aus Oxalessigester.

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Oxalessigester entsteht sehr leicht und besonders in schwach alkalischer Lösung und bei raschem Zusatz der Diazobenzolchloridlösung ein dunkelrothes Harz, das sich beim Gefrierenlassen des Reaktionsgemisches allmählich in Krystalle verwandelt. Dieses Product ist bereits im vergangenen Sommer untersucht worden und in der vor mehreren Monaten gedruckten Dissertation von Jensen als ein eigenthümliches Derivat des Essigesters von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$  beschrieben.

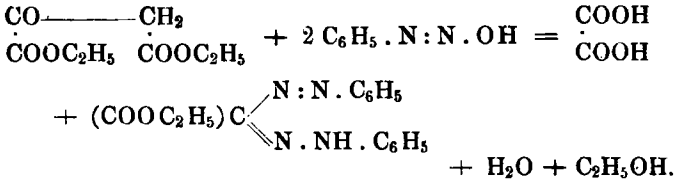
1) Diese Berichte XXV, 1975.

2) Diese Berichte XXI, 1204.

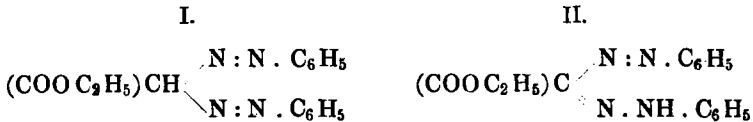
3) Diese Berichte XXIV, 4213.

4) Diese Berichte XX, 836.

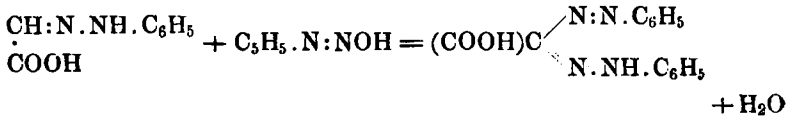
Aus dem Oxalessigester war es durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol unter Abspaltung von Oxalsäure entstanden:



Da wir von den beiden in Betracht kommenden und in Jensen's Dissertation aufgestellten Formeln:



der letzteren den Vorzug geben mussten, nachdem das einfache Condensationsproduct von Diazobenzol mit Oxalessigester sich erwartetermaassen als Hydrason erwiesen hatte, so wurde der Versuch gemacht, die entsprechende Säure auch aus Diazobenzol und dem Hydrason der Glyoxylsäure darzustellen:



mit welchem Erfolg, zeigt die folgende Mittheilung.

Nach den schönen und charakteristischen Eigenschaften der neuen Verbindungen konnten wir von vornherein vermuthen, an die gleiche Körperklasse gerathen zu sein, wie Bamberger<sup>1)</sup> und v. Pechmann<sup>2)</sup>. Die beiden Forscher haben damals aber nur Schmelzpunkt und Farbenreaction ihrer Substanz angegeben, wonach wir annehmen mussten, einen anderen Körper in Händen zu haben.

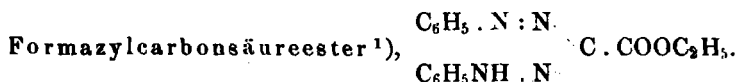
Nach den jüngsten Mittheilungen von v. Pechmann<sup>3)</sup> und Bamberger und Wheelwright<sup>4)</sup> haben wir identische Producte untersucht und bedienen uns daher bei der nachfolgenden Beschreibung unserer Substanzen der von den Genannten vorgeschlagenen Bezeichnungsweise.

1) Diese Berichte XXIV, 3264.

2) Diese Berichte XXIV, 3259.

3) Diese Berichte XXV, 3175.

4) Diese Berichte XXV, 3201.



Beim Umkrystallisiren des oben erwähnten rothen Körpers aus Oxalessigester und Diazobenzol erhält man den Ester in schönen dunkelrothen Prismen, die bei 113 — 114° (langsam erwärmt), schmolzen. Sie lösen sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether und Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Petroläther, immer mit schön dunkelrother Farbe. In Wasser ist das Product unlöslich, in Alkali löst es sich erst beim Kochen mit prachtvoller bläulichrother Farbe. Eine Spur der Verbindung färbt concentrirte Schwefelsäure intensiv violett.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$
C	64.9	64.8	—	64.9 pCt.
H	5.7	5.9	—	5.4 »
N	—	—	19.0	18.9 »

Das auffallende Resultat der Analyse gab uns Veranlassung, auch das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode im Beckmann'schen Apparat zu bestimmen.

	Gefunden		Berechnet
Moleculargewicht	293	289	296

Der beschriebene Ester lässt sich durch alkoholisches Kali leicht verseifen. Es entsteht dabei eine Säure, die augenscheinlich identisch ist mit der von Bamberger und von v. Pechmann auf anderen Wege erhaltenen



Aus der alkalischen Verseifungsflüssigkeit fiel die Säure beim Ansäuern als rothe krystallinische Masse aus, die beim Umkrystallisiren aus Eisessig in glänzende rothe Nadelchen verwandelt wird. Dieselben schmelzen beim langsamen Erhitzen bei 160°, lösen sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in heissem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure wird intensiv gefärbt. Die Färbung ist der des Esters ähnlich jedoch reiner blau. Mit derselben Farbe löst sich die Säure in rauchender Salzsäure. Kalilauge löst mit blaurother Farbe, durch Einleiten von Kohlensäure wird die Lösung gelb, durch Zinkstaub farblos, Ammoniak, Soda lösen mit gelber Farbe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 3183, 3202.



	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$
C	62.7	62.9 pCt.
H	4.8	4.5 >
N	20.9	20.9 >

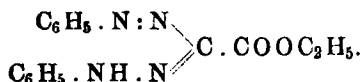
Die Arbeit über die Einwirkung von Diazobenzolverbindungen auf Oxalessigester wird von Hrn. Kiesewetter fortgesetzt und hat derselbe auch das Studium der Einwirkung der Nitrosamine auf Oxalessigester übernommen.

**510. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone. (Synthese von Formazylverbindungen).**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in der vorigen Abhandlung beschriebene »Formazylcarbonsäureester« entsteht durch Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol auf Oxalessigester und hat die Formel



Diese Verbindung und ihre Constitution ist von Jensen und mir unabhängig von Bamberger<sup>1)</sup> aufgefunden worden. Nachdem das Gebiet der Formazylverbindungen indessen bereits ausführlich bearbeitet worden ist, wie die neuesten Veröffentlichungen von Bamberger und v. Pechmann<sup>2)</sup> zeigen, so werde ich im Folgenden nur meine bisherigen Versuche mittheilen.

Die oben angegebene Formel des Formazylcarbonsäureesters<sup>3)</sup> bestimme mich dazu, die Einwirkung von Diazobenzol auf das Hydrazon der Glyoxylsäure und andere Hydrazone zu untersuchen (siehe vorstehende Abhandlung). Ohne es zu wissen, folgte ich damit derselben Idee wie v. Pechmann (a. a. O.).

**I. Einwirkung von Diazobenzol auf Benzylidenhydrazon.**

Das Hydrazon des Benzaldehyds wurde in Alkohol gelöst mit einer alkoholischen Lösung von Natrium und dann mit der berech-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 3201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 3175.

<sup>3)</sup> Ich bediene mich hierbei der von den beiden Forschern vorgeschlagenen Nomenclatur.