

gewinnt man aus Cumalinsäure praktisch so, dass man ein Gemisch derselben mit der berechneten Menge Soda in Wasser löst und Hydrazinacetat zugiebt, oder indem man Cumalinsäure in sehr verdünntem alkoholischem Hydrazinhydrat löst. Tropft man absolutes Diammoniumhydrat auf Cumalinsäure, so tritt zusehend heftige Reaction ein, deren Producte nichts als Schmierer sind, die keine Spur von Pyrazolon enthalten, dessen Entstehung überhaupt, falls nicht sehr gut gekühlt resp. vorsichtig verfahren wird, ausbleibt, indem die intermediär freie Formylessigsäure wohl sehr leicht sich zu Trimesinsäure resp. deren Hydrazid condensirt. Diese Peinlichkeit des Arbeitens macht diese sonst verhältnissmässig billige und bequeme Darstellungsweise des Pyrazolons nicht gerade zu einer leicht durchführbaren.

Zur Identificirung wurden dargestellt:

Pyrazolon-(4)-Isonitrososilbersalz,  $C_3H_2N_6O_2Ag$ .

Analyse: Ber. Procente; Ag 49.1.

Gef. » » 47.8.

Pyrazolon-(4)-*p*-Azotoluol, Purpurne Blättchen. Schmp. 219<sup>o</sup>.

### 143. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

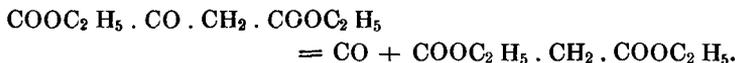
Die Kohlenstoffkette des Oxalessigesters kann, wie ich früher nachgewiesen habe, an zwei verschiedenen Stellen gesprengt werden<sup>1)</sup>:



Neben Alkohol treten im ersten Falle Oxalsäure und Essigsäure, im andern Kohlensäure und Brenztraubensäure als Bruchstücke des Oxalessigester-moleküls auf. Diese beiden Reactionen entsprechen vollkommen den bekannten Spaltungen des Acetessigesters, die man als »Säure-« und »Ketonspaltung« unterscheidet und die für alle  $\beta$ -Ketonensäureester charakteristisch sind.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 326.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass der Oxalessigester noch einer dritten Art der Spaltung fähig ist, bei der er in Kohlenoxyd und Malonsäureester zerfällt:



Dies geschieht, wenn man ihn mit einiger Vorsicht der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke unterwirft, also durch einfaches Erhitzen. Als Benennung für die Reaction schlage ich die Bezeichnung »Kohlenoxydspaltung« vor, die den allgemein üblichen Ausdrücken »Säure« und »Ketonspaltung« nachgebildet ist. Ein besonderer Name dürfte um so eher gerechtfertigt erscheinen, als diese Art der Spaltung nicht auf den Oxalessigester beschränkt ist, sondern mit Leichtigkeit auch bei seinen Homologen und übrigen Derivaten durchgeführt werden kann.<sup>1)</sup> Festgestellt ist sie bis jetzt beim Bromoxalessigester, beim Phenylxalessigester, beim Oxalbersteinsäureester von Hrn. Nassauer, beim Dioxalbersteinsäureester von Hrn. Böckler, beim Methyloxalessigester von Hrn. Kiesewetter. Alle diese Ester geben beim Erhitzen über eine bestimmte Temperatur Kohlenoxyd ab und gehen in die entsprechenden Derivate des Malonsäureesters über.<sup>2)</sup> Die Folge davon ist, dass sie ohne Zersetzung überhaupt nur dann destillirt werden können, wenn es möglich ist, ihre Siedepunkte durch Druckerniedrigung beträchtlich unter die Zersetzungstemperatur herunterzudrücken. In den bis jetzt untersuchten Fällen liegt die Spaltungstemperatur zwischen 150° und 190°. Deshalb können z. B. der Oxalessigester<sup>3)</sup> (Siedep. 131—132° bei 24 mm Druck) und der Methyloxalessigester<sup>4)</sup> (Siedep. 137—138° bei 23 mm), bei vermindertem Drucke unzersetzt destillirt werden, während der Oxalbersteinsäureester<sup>5)</sup> (Siedep. 155—156° bei 16—18 mm) nur unvollkommen und der Phenylxalessigester<sup>6)</sup>, dessen Siedepunkt jedenfalls noch höher liegen würde, gar nicht mehr destillirbar ist.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd und die Bildung eines Malonsäureesterderivates (Aethenyltricarbonsäureester) hatte ich in Gemeinschaft mit M. Nassauer zuerst beim Oxalbersteinsäureester beobachtet, als Hr. Prof. Hantzsch mir zufällig mittheilte, dass er in

1) Dagegen entwickelt der von Hrn. Hainlein dargestellte Formylbersteinsäureester beim Erhitzen nur sehr wenig Kohlenoxyd, sodass man hier von einer Kohlenoxydspaltung nicht sprechen kann. Der Benzoylbrenztraubensäureester dagegen spaltet bei 210° Kohlenoxyd ab.

2) Ob andere Ester ähnlicher Constitution, wie z. B. Mesoxalsäureester, die Kohlenoxydspaltung zeigen, soll noch untersucht werden.

3) Ann. d. Chem. 246, 318.

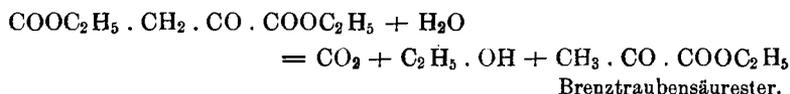
4) Ann. d. Chem. 246, 330.

5) Diese Berichte 22, 886.

6) Diese Berichte 20, 592; Ann. d. Chem. 246, 341.

käuflichem Oxalessigester und besonders in den Vorläufen von der Darstellung desselben Malonsäureester nachgewiesen habe.<sup>1)</sup> Nach dem eben Mitgetheilten kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass diese Verunreinigung des käuflichen Präparates von der Kohlenoxydspaltung herrührt, welcher ein Theil des Oxalessigesters in Folge von Ueberhitzung bei der Destillation anheimgefallen ist.<sup>2)</sup>

Die Zersetzung der Oxalessigesterderivate geht übrigens glatter von statten, als die des Oxalessigesters selbst. Ueberhitzt man diesen nämlich etwas zu stark oder führt man die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck rascher durch, so gesellen sich der Kohlenoxydspaltung noch andere Reactionen bei. Es entweicht in diesem Falle neben Kohlenoxyd auch Kohlendioxyd und im Destillate finden sich ausser Malonsäureester noch reichliche Mengen Alkohol, Brenztraubensäureester und hoch siedende ölige Ester, die noch nicht näher untersucht worden sind. Eine dieser Begleitreactionen ist offenbar folgende:



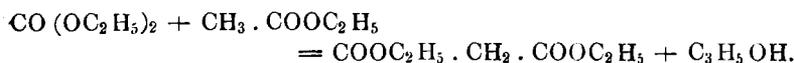
Das zu dieser Zersetzung nöthige Wasser stammt aus dem Oxalessigester selbst, indem sich ein Theil desselben unter Austritt von Wasser condensirt. Als Producte dieser Condensation sind ohne Zweifel jene erwähnten hochsiedenden Ester aufzufassen; sie treten immer zugleich mit dem Brenztraubensäureester auf, während sie bei der reinen Kohlenoxydspaltung, also bei vorsichtigerem Erhitzen, nicht gebildet werden. In den Vorläufen vom käuflichen Oxalessigester fehlt, wie aus der Mittheilung von Hrn. Prof. Hantzsch hervorgeht, auch der Brenztraubensäureester nicht und ebensowenig lassen sich bei der Darstellung im Grossen die hochsiedenden Fractionen vermeiden, die ich wiederholt in Form von dunklen syrupartigen Nachläufen von der Kahlbaum'schen Fabrik erhalten habe. Alle diese Nebenproducte der Oxalessigesterdarstellung sind also offenbar nicht bei der sehr glatt verlaufenden Synthese des Oxalessigesters, sondern erst bei der Destillation des fertigen Esters durch theilweise Zersetzung entstanden.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung von A. Hantzsch.

<sup>2)</sup> Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf eine frühere Bemerkung hinweisen (Ann. d. Chem. 246, 317), dass man nur kleinere Portionen von Oxalessigester der Vacuumdestillation unterwerfen darf, wenn man ein reines Präparat erhalten will. Anderenfalls überhitzt man eben allzuleicht einzelne Partien des Esters. Bei besonderen Ansprüchen an Reinheit (z. B. für physikalische Messungen) empfiehlt sich die Darstellung des Oxalessigesters aus der schön krystallisirenden Kupferverbindung.

In der Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate besitzen wir eine neue allgemeine Synthese des Malonsäureesters und seiner Abkömmlinge. Ihre praktische Bedeutung liegt darin, dass sie gestattet, einzelne bisher unbekannt gebliebene Malonsäureesterderivate mit Leichtigkeit darzustellen. So werde ich in der nächsten Mittheilung zeigen, dass der meines Wissens bisher vergeblich gesuchte Phenylmalonsäureester aus dem Phenyloxalessigester mit Hülfe der Kohlenoxydspaltung erhalten werden kann.

Auch eine andere Lücke wird durch die Reaction ausgefüllt. Wie ich öfters erfahren habe und wie auch Claisen<sup>1)</sup> bemerkt hat, ist der Kohlensäureester zur Condensation mit Estern oder Ketonen durch Natrium oder Natriumäthylat nicht geeignet. So ist es mir nicht gelungen, Malonsäureester aus Kohlensäureester und Essigester zu gewinnen.



Durch Anwendung von Oxalester an Stelle von Kohlensäureester und Abspaltung von Kohlenoxyd kann dieses Hinderniss, das in der geringen Reactionsfähigkeit des Kohlensäureesters liegt, gewissermaassen umgangen werden.

#### Verhalten des Oxalessigesters in der Hitze, nach Versuchen von Max Nassauer.

Erhitzt man reinen Oxalessigester, so bemerkt man bei etwa 160° den Beginn einer Gasentwicklung, die sich gegen 190° zu einem lebhaften Schäumen steigert. Das entweichende Gas ist Kohlenoxyd.

Um dieses zu beweisen, wurden etwa 10 g Oxalessigester sehr vorsichtig und langsam unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt. Der Destillationsapparat war mit Kohlensäure gefüllt und mit einem Schiff-schen Stickstoffeudiometer verbunden, in welchem sich das Gas über analytischer Kalilauge ansammelte. Ein Theil der mehrere hundert Cubikcentimeter betragenden Gasmenge wurde mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zusammengebracht, von dieser in der Kälte vollständig absorbirt und beim Erwärmen wieder entlassen. Das Gas verbrannte mit der bekannten blauen Flamme. Das ölige Destillat bestand zum weitaus grössten Theil aus Malonsäureester. Beobachteter Sdp. 196—197°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 52.50, H 7.50,

Gef. » » 52.37, » 7.51.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 656.

Durch Verseifung wurde daraus Malonsäure vom Schmp. 132° erhalten und diese durch weiteres Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Essigsäure übergeführt.

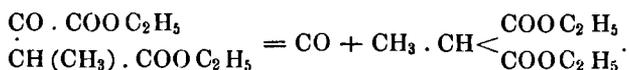
Bei einem zweiten Versuche wurde Oxalessigester in Stickstoffatmosphäre und ohne Rücksicht auf Ueberhitzung einzelner Theile rasch destillirt. Die abziehenden Gase passirten Barytwasser und ammoniakalische Kupferchlorürlösung. In dieser fand sich wieder Kohlenoxyd, während im Barytwasser ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat entstanden war. Das in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangene ölige Destillat war ein weit complicirteres Gemenge, als bei dem ersten Versuche und musste wiederholt fractionirt werden. Die erste Fraction ging bei 78—80° über und erwies sich als Alkohol. Das Folgende war ein Gemisch von etwa gleichen Mengen Brenztraubensäureester (Schmp. 145—146°) und Malonsäureester (Schmp. 197°), die sich erst nach öfterem Fractioniren trennen liessen. Ueber 200° destillirten zersetzliche ölige Ester unbekannter Constitution.

Der Brenztraubensäureester lässt sich durch seinen charakteristischen Geruch leicht erkennen. In der Hauptfraction 140—150° wurde er nachgewiesen durch Ueberführung ins Oxim, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmp. 94° und den Sdp. 231° (uncorr.) zeigte, was mit den Angaben in der Literatur<sup>1)</sup> übereinstimmt. Ein geringer Theil des Oxalessigesters war bei diesem Versuche vollständig verkohlt.

Aus dem Oxalessigester können demnach durch Zersetzung in der Hitze folgende Producte entstehen: 1. Kohlenoxyd, 2. Kohlendioxyd, 3. Alkohol, 4. Brenztraubensäureester, 5. Malonsäureester, 6. hochsiedende Ester unbekannter Constitution, wahrscheinlich Condensationsproducte des Oxalessigesters. Andere Verbindungen konnten nicht aufgefunden werden, sodass mit dieser Aufzählung die Zahl der Zersetzungsproducte höchst wahrscheinlich erschöpft ist.

#### Kohlenoxydspaltung des Methyloxalessigesters, nach Versuchen von M. Kiewewetter.

Die Zersetzung des von W. Wislicenus und Arnold<sup>2)</sup> dargestellten Methyloxalessigesters verläuft sehr glatt, wenn man den Ester bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt. Es entstehen dabei Kohlenoxyd und Methylmalonsäureester (Isobernsteinsäureester) nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 693 und 15, 1528.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 246, 329.

Von andern Producten war nichts zu bemerken und es zeigt sich demnach, dass hier auch bei rascherer Destillation die Spaltung viel glatter verläuft als beim Oxalessigester. Der Grund dafür dürfte in der geringen Neigung des Methyloxalessigesters, sich unter Wasserabspaltung zu condensiren, zu suchen sein.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds wurde in derselben Weise verfahren, wie dies im vorigen Abschnitt von M. Nassauer angegeben ist. Auch hier wurde die ganze abgespaltene Gasmenge von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vollständig absorbiert. Der Methylmalonsäureester destillirte bei 194—195° (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_4$ .

Procente: C 40.68, H 8.05.

Gef. » » 40.39, » 8.01.

Die durch Verseifung aus dem Ester gewonnene Säure wurde aus wenig Wasser zweimal umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 135°. <sup>1)</sup>

Analyse: Ber. für  $C_4H_6O_4$ .

Procente: C 40.68, H 5.08.

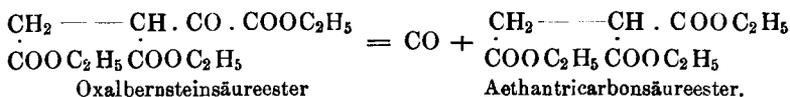
Gef. » » 40.39, » 5.30.

Beim Erhitzen spaltete die Säure Kohlendioxyd ab und zeigte den Geruch nach Propionsäure.

#### Kohlenoxydspaltung des Oxalbernsteinsäureesters,

nach Versuchen von M. Nassauer.

Der Oxalbernsteinsäureester <sup>2)</sup> zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke glatt in Kohlenoxyd und Aethenyltricarbonsäureester:



Der Zerfall beginnt bei einer Temperatur von 140—150° und wird bei etwa 170° lebhaft. Da der Siedepunkt des Esters selbst bei einem auf 16—18 mm herabgeminderten Drucke noch oberhalb 150° liegt, so folgt daraus, dass der Oxalbernsteinsäureester selbst bei so niedrigen Drucken nicht ganz unzersetzt destillirt werden kann. In der That enthält auch das im Vacuum destillirte Präparat immer etwas Aethenyltricarbonsäureester, der sich durch Fractioniren nicht entfernen lässt. Es erklären sich daraus auch die zu hohen Wasserstoffzahlen, die bei früheren Analysen (a. a. O.) immer gefunden wurden.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Isobernsteinsäure wird gewöhnlich zu 130° angegeben. Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird aber öfters bezweifelt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 885.

Das Kohlenoxyd wurde wie gewöhnlich nachgewiesen. Der Aethenyltricarbonsäureester, das einzige Product, das bei der Destillation noch entstanden war, zeigte die Siedepunkte 152—153° bei 14 mm und 276° (uncorr.) bei gewöhnlichen Druck. Bei der Bestimmung des Moleculargewichts im Beckmann'schen Apparat wurden die Zahlen 218 und 239 statt 246 gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{18}O_6$ .

Procente: C 53.65, H 7.31.

Gef. » » 53.30, 53.45, 53.23, » 7.33, 7.28, 7.39.

Beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Wasser auf 160° erhält man neben Alkohol die Spaltungsproducte der Aethenyltricarbonsäure: Kohlendioxyd und Bernsteinsäure.

Bei der Verseifung des Esters durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons (erhalten durch Lösen der nöthigen Menge Natrium in Alkohol und Hinzufügen von etwas Wasser) erhält man äthenyltricarbonsaures Natron vollkommen rein als weissen krystallinischen Niederschlag, der etwas hygroskopisch ist und daher nach dem Waschen mit Alkohol sofort im Exsiccator getrocknet werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_5H_3O_6Na_3$ .

Procente: Na 32.48.

Gef. » » 32.63.

Aethenyltricarbonsaures Baryum, erhalten durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum ist ein unlöslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 104° noch ein Molekül Krystallwasser enthält, das erst gegen 200° entweicht.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_3O_6)_2Ba + H_2O$

Procente: Ba 55.02,  $H_2O$  2.54.

Gef. » » 54.71, » 2.41.

Aethenyltricarbonsäure wurde nach der Vorschrift von Bischoff<sup>1)</sup> durch Verseifen des Esters mit concentrirter Kalilauge, Ansäuern und Ausäthern der erhaltenen wässrigen Lösung dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether zeigte sie den richtigen Schmelzpunkt 159°.

Analyse: Ber. für  $C_5H_6O_6$ .

Procente: C 37.03, H 3.70.

Gef. » » 37.04, » 3.74.

Beim Schmelzen zerfällt die Säure in Kohlendioxyd und Bernsteinsäure, von welcher letzterer zur Sicherheit noch eine Analyse ausgeführt wurde (gefunden 40.5 [statt 40.7] pCt. C und 5.2 [statt 5.1] pCt. H).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 214, 38.