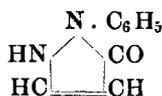
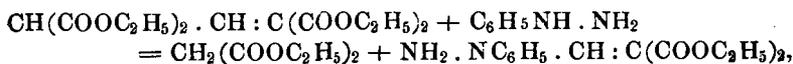


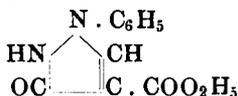
und somit das daraus erhaltliche Phenylpyrazolon die Constitution:



Nimmt man jedoch die zweite Möglichkeit des Verlaufs der Reaction an, welche in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:

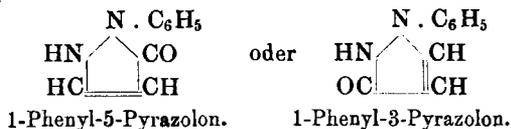


so folgt für den Phenylpyrazolonester die Formel:



Weder die sich aus der ersteren Annahme herleitende Formel, noch diejenige, welche aus der letzteren sich ergibt, entspricht der Constitution, die jene Herren für das bei 118° schmelzende Phenylpyrazolon aufstellen.

Es kann dieser Verbindung somit nur eine der beiden Formeln zukommen:



Cambridge, Gonville and Caius College.

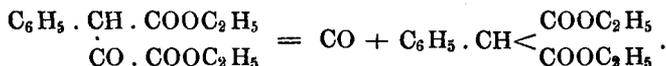
## 205. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Phenyloxalessigester und die Phenylmalonsäure.

[II. Mittheilung über die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Derivate.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. April.)

In der kürzlich veröffentlichten ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich bereits erwähnt, dass der Phenyloxalessigester beim Destilliren in Kohlenoxyd und Phenylmalonsäureester zerfällt:



Die Phenylmalonsäure ist bisher unbekannt geblieben, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, sie darzustellen. Schon vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 795.

22 Jahren hat sich Franchimont<sup>1)</sup> auf Veranlassung von Kekulé mit der Synthese dieser Säure beschäftigt, ohne den gewünschten Erfolg zu haben, da die angewendeten Reactionen — die Einwirkung von Cyankalium auf Benzalchlorid und Phenylbromessigester — einen anderen als den erwarteten Verlauf nahmen. Im ersten Falle erhielt er Benzoëssäure, im zweiten Diphenylbernsteinsäure, die bei dieser Gelegenheit entdeckt wurde.

Die Einführung der Phenylgruppe in den Malonsäureester scheidet bekanntlich an der Beständigkeit der Halogenbenzole und erst das Dinitrobrombenzol giebt sein Brom leicht genug ab, wie in dem Laboratorium meines Vaters von Heckmann<sup>2)</sup> festgestellt wurde.

Wie Eingangs erwähnt wurde, hat sich nun in der Kohlenoxydspaltung des Phenyloxalessigesters ein bequemer Weg zur Darstellung der Phenylmalonsäure bezw. ihres Esters eröffnet. Der Beschreibung dieser Versuche mögen einige Beobachtungen über den Phenyloxalessigester vorausgehen, die die früheren Mittheilungen<sup>3)</sup> ergänzen.

#### Zur Darstellung des Phenyloxalessigesters.

Es wurde genau nach der für den Oxalessigester angegebenen Vorschrift<sup>4)</sup> verfahren, indem alkoholfreies Natriumäthylat zur Verwendung kam. Nach mehrtägigem Stehen war die ursprünglich klare ätherische Lösung des Reactionsgemisches zu einem gelblichen Brei erstarrt. Die ausgeschiedene feste Substanz ist die Natriumverbindung des Phenyloxalessigesters, von der man auf diese Weise bis zu 85 pCt. der Theorie erhält. Dieser

#### Natriumphenyloxalessigester

bildet nach dem Waschen mit Aether eine weisse lockere Masse, die sich in kaltem Wasser leicht und mit neutraler Reaction auflöst. Auch in warmem Alkohol ist sie leicht löslich. Setzt man nach dem Erkalten Aether hinzu, so bildet sich allmählich ein Niederschlag feiner mikroskopisch kleiner Nadelchen. Die davon abfiltrirte Lösung erstarrt nach längerem Stehen gallertig<sup>5)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{15}O_5Na$ .

Procente: Na 8.04.

Gef. » » 7.73.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 1048.

<sup>2)</sup> Heckmann stellte den Dinitrophenylacetessigester dar (Ann. d. Chem. 220, 128). Der Dinitrophenylmalonsäureester ist später von V. v. Richter erhalten worden (diese Berichte 21, 2470).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 591; Ann. d. Chem. 246, 340.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 246, 315, [2].

<sup>5)</sup> Hierin liegt möglicherweise eine Andeutung für die Existenz zweier isomerer Natriumverbindungen.

## Kupferphenyloxalessigester.

Versetzt man die wässrige Lösung der Natriumverbindung mit Kupferacetat, so scheidet sich ein dunkles Harz ab, das nach einiger Zeit, besonders nach fleissigem Durcharbeiten mit dem Glasstab, zu einer grünen krystallinischen Masse erstarrt, die in Wasser unlöslich, in Aether und Ligroin ziemlich leicht, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich ist. Die Lösungen in Benzol und Ligroin sind schmutzig braungrün, die übrigen schön grün gefärbt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in langen dünnen grünen Nadeln. Schmp. 188—189°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung tritt Reduction zu Kupferoxydul ein.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{15}O_5)_2Cu$ .

Procente: C 57.02, H 5.09, Cu 10.74.

Gef. » » 57.36, » 5.09, » 10.53.

## Kohlenoxydspaltung des Phenyloxalessigesters.

Durch Zersetzen der oben beschriebenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man den Phenyloxalessigester sehr rein als farbloses Oel, das die bekannte Eisenchloridreaction in ausgezeichneter Weise giebt. Auch in diesem Zustande ist der Ester selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar, da er zwischen 170 und 190° lebhaft Kohlenoxyd abspaltet, das, wie früher, mit Hilfe einer Kupferchlorürlösung nachgewiesen wurde. Da der entstehende Phenylmalonsäureester bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt siedet, so führt man die Destillation im Vacuum durch. Während derselben steigt anfangs der Druck durch die Kohlenoxydentwicklung beträchtlich. Man unterbricht dann jedesmal das Erhitzen, bis die Pumpe wieder den niedrigen Druck von 20—40 mm erzeugt hat. Das Destillat giebt keine Eisenchloridreaction mehr und besteht aus

Phenylmalonsäureester,  $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ .

Er wird durch Fractioniren im Vacuum gereinigt, siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei etwa 285°, unter 14 mm Druck bei 170—172°. Eine bläuliche Fluorescenz, die manchmal bemerkbar wird, ist dem reinen Ester nicht eigen, da sie nicht auftritt, wenn der Ester aus vorher gereinigter Säure hergestellt wird. Ein solches Präparat wurde analysirt, gab jedoch erst bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr genaue Zahlen. Einen Geruch besitzt der Ester nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}O_4$ .

Procente: C 66.10, H 6.77.

Gef. » » 65.80, » 6.83.

Phenylmalonsäure,  $COOH \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$ ,

erhält man durch Verseifen des Esters, Ansäuern und wiederholtes Ausäthern der wässrigen Lösung, oder besser durch Zersetzen des,

wie unten beschrieben, dargestellten Natriumsalzes. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform. Aus wenig Wasser krystallisiert sie in kurzen glänzenden Prismen, die zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. Sie schmilzt unter Kohlendioxydentwicklung bei 152 bis 153°. Dass hierbei Phenyllessigsäure gebildet wird, geht aus dem auftretenden Geruch, dem Schmelzpunkt der wiedererstarteten Schmelze (76—77°) und deren Siedepunkt (263°) hervor.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_4$ .

Procente: C 60.00, H 4.44.  
Gef. » » 59.80, » 4.53.

#### Salze der Phenylmalonsäure.

Das Natriumsalz,  $C_9H_6O_4Na_2$ , erhält man am besten aus dem Ester, indem man diesen mit sehr wenig Wasser und einer alkoholischen Lösung von 2 Atomen Natrium übergiesst und erwärmt. Es scheidet sich als undeutlich blättrig-krystallinischer Niederschlag aus, ist sehr leicht in Wasser löslich und wird selbst aus 10 procentigen wässrigen Lösungen durch Alkohol zum grössten Theile wieder gefällt. Dieses Verhalten ist bequem zur Trennung der Phenylmalonsäure von der im Rohzustande öfters beigemengten Phenyllessigsäure, deren Natriumsalz selbst in ziemlich starkem Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Na 20.54.

Gef. » » 20.30.

Das Kalksalz,  $C_9H_6O_4Ca$ , fällt aus der Lösung des Natriumsalzes als weisser, nach einiger Zeit körnig krystallinisch werdender Niederschlag, der in lufttrockenem Zustande kein Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. Procente: Ca 18.35.

Gef. » » 18.20.

Das Silbersalz,  $C_9H_6O_4Ag_2$ , scheidet sich beim Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes als käsiger weisser Niederschlag ab, der nach wenigen Minuten eine auffallende Veränderung erleidet, indem er blättrig-krystallinisch wird und unter dem Mikroskop die Form flacher Nadelchen zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_9H_6O_4Ag_2$ .

Procente: C 27.41, H 1.52, Ag 54.82.

Gef. » » 27.40, » 1.51, » 54.73, 54.94.

Das Kupfersalz fällt aus verdünnten Lösungen nicht, wohl aber, wenn man concentrirte Lösungen von phenylmalonsäurem Natron und Kupferchlorid vermischt. Der Niederschlag ist in viel heissem Wasser löslich. Bei längerem Stehen der Lösung scheiden sich prächtige, reinblaue, glänzende, flache Nadeln aus, die wahrscheinlich 5 Moleküle Krystallwasser enthalten. Eine Wasserbestimmung war wegen der Zersetzung des Salzes in der Hitze nicht möglich.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8O_4Cu + 5 H_2O$ .

Procente: Cu 19.10.

Gef. » » 19.00.

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbaryum, den Sulfaten von Zink, Cadmium, Eisenoxydul und Kobalt keine Fällungen, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Mercurinitrat einen weissen Niederschlag.

Der Phenylxolessigester wird voraussichtlich zur Synthese der Homologen der Phenylmalonsäure geeignet sein, aus denen dann die Säuren der Hydratropasäurereihe durch Kohlendioxydabspaltung entstehen müssen. Die letzteren sind freilich nach den Arbeiten aus dem Laboratorium von V. Meyer<sup>1)</sup> vom Benzylcyanid aus erreichbar, doch liefert diese Synthese öfters ziemlich schlechte Ausbeuten, wie z. B. bei der Einwirkung von Allyljodid auf Benzylcyanid<sup>2)</sup>. So ist es wohl möglich, dass hier die Anwendung von Phenylmalonsäureester vortheilhafter ist. Die betreffenden Versuche sind bereits in Angriff genommen. Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen bin ich von Hrn. Dr. A. Jensen aufs Beste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank ausspreche.

## 206. R. v. Rothenburg: Cyanacetophenon und Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. März.)

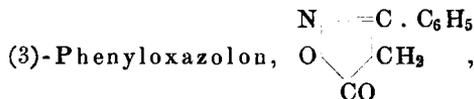
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanacetophenon erhielt A. Obrégia<sup>3)</sup> eine Substanz  $C_9H_8N_2O$ , der er ihrem Verhalten nach die Constitution eines



zuschreiben zu dürfen glaubt; da

1. dieselbe von kalten Alkalien und Ammoniak nicht aufgenommen wird,

2. verdünnte Säuren beim Kochen daraus Cyanacetophenon und unter gewissen Bedingungen



bilden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 188 ff.

<sup>2)</sup> Buddeberg, diese Berichte 23, 2068.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 266, 331.