

Veratrumsäure,  $(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ .

Um die Aminogruppe aus der Dimethoxyanthranilsäure zu entfernen, wird concentrirte Schwefelsäure (2 Mol.) in das doppelte Volumen absoluten Alkohols gegossen, alkoholisches Aethylnitrit ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) hinzugefügt und in die auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung sehr fein geriebene Dimethoxyanthranilsäure (1 Mol.) allmählich eingetragen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird das Gemisch erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entweicht, und der Alkohol abgedampft. Es hinterbleibt eine stickstofffreie, hellbraune Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln vom Schmp.  $175\text{--}177^\circ$  erhalten wurde. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und ist sublimirbar. Das Sublimat hat den Schmp.  $179^\circ$  (angegeben  $179.5^\circ$ ).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.64, » 5.42.

Nach der Analyse und den Eigenschaften der Substanz liegt also Veratrumsäure vor. Die Ausbeute, in der sie aus der Dimethoxyanthranilsäure erhalten wurde, konnte bisher nicht über 43 pCt. der theoretischen gesteigert werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule z. Berlin.

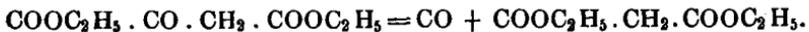
## 169. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung.

(III. Mittheilung.)

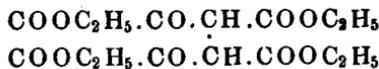
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 16. April).

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass der Oxalessigester und seine Derivate bei einer  $200^\circ$  noch nicht erreichenden Temperatur Kohlenoxyd abspalten und in die betreffenden Malonsäureester übergehen:



Die Reaction verläuft sehr glatt beim Oxalessigester selbst, beim Oxalpropionsäureester, Oxalbernsteinsäureester, Oxalphenyllessigester<sup>2)</sup> und Dioxalbernsteinsäureester<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 792, 1091.    <sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Wie in einer demnächst in den Annalen der Chemie erscheinenden Abhandlung nachgewiesen ist.

Nach Anschütz und Pauly<sup>1)</sup> zeigen auch der Dioxobernsteinester und der Oxomalonsäureester die Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten.

Ueber eine Anzahl weiterer Versuche, die den Zweck hatten, den Umfang und die Verwendbarkeit der Reaction festzustellen, soll im Folgenden berichtet werden.

Im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass ein glatter Verlauf nur bei den Abkömmlingen des Oxalessigesters zu beobachten ist und zwar nur bei jenen, die die Gruppe



enthalten, während der von Herrn Kieseewetter dargestellte Dimethyloxalessigester



kein Kohlenoxyd abspaltet.

Die Natrium- und Kupferverbindungen geben selbst bei Temperaturen über 200° entweder gar kein Kohlenoxyd (Natrium- und Kupferoxalessigester) oder nur sehr wenig (die Metallverbindungen des Phenylxalessigesters), während die rückständige Masse eine tiefgreifende Zersetzung erleidet.

Bemerkenswerth ist auch, dass nach Versuchen von Herrn Goldstein der von E. Erlenmeyer jun.<sup>2)</sup> dargestellte Phenylcyanbrenztraubensäureester (Benzylcyanidoxalester)

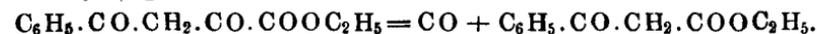


zwar bei 200° Kohlenoxyd abspaltet, aber in so wenig glatter Weise, dass es nicht gelang, den erwarteten Phenylcyanessigester zu isoliren. Der ganz ähnliche Phenylxalessigester



zerfällt dagegen, wie angegeben<sup>3)</sup>, sehr leicht in Kohlenoxyd und Phenylmalonsäureester.

Etwas besser geht die Spaltung von statten bei dem Claisen'schen<sup>4)</sup> Acetphenoxalester, der bei etwa 230° in Kohlenoxyd und Benzoylessigester zerfällt:



Man könnte diese Reaction als Darstellungsmethode für Benzoylessigester benutzen. Die bisherige Synthese desselben aus Benzoësäureester und Essigester giebt nach Claisen und Lowman<sup>5)</sup> gegen 33 Procent vom angewendeten Benzoësäureester, also nur etwa 26 Procent der theoretischen Menge. Vom Acetphenoxalester ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1304.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 271, 172.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1091.

<sup>4)</sup> Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 653.

stehen dagegen 78 Procent der Theorie. Die Ueberführung in Benzoylessigester ist nun allerdings nicht verlustlos; die Schwierigkeit besteht besonders darin, dass der Acetophenoxalester theilweise unzersetzt mitdestillirt und von dem Benzoylessigester schwer vollkommen zu trennen ist, sodass eine häufige Destillation nothwendig wird. Am besten war folgendes Verfahren: Acetophenoxalester wurde in einem Fractionkolben auf 230—250° erhitzt, bis die lebhaft Kohlenoxydentwicklung nachliess. Hierauf wurde im Vacuum abdestillirt und das Verfahren wiederholt. Die Menge des Destillates entsprach etwa der Hälfte des angewendeten Acetophenoxalesters.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}O_3$

Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. » » 69.04, » 6.15.

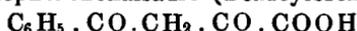
Ein Theil des Esters wurde in das Diphenylpyrazolon verwandelt, das die von Knorr und Klotz<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften besitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2O$ .

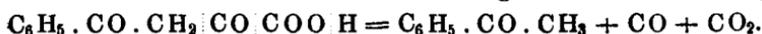
Procente: N 11.9.

Gef. » » 11.7.

Auch die Acetophenoxalsäure (Benzoylbrenztraubensäure)



zeigt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt starke Gasentwicklung, wie schon Claisen<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter beobachtet haben. Sie spaltet aber hierbei nicht nur Kohlensäure, sondern auch Kohlenoxyd ab und zwar beträgt die Menge des letzteren etwa 80 Procent der Theorie. Der Process verläuft also ziemlich glatt nach der Gleichung:



Das Destillat besteht aus Acetophenon, das durch Schmelz- und Siedepunkt, sowie durch die Ueberführung in sein Phenylhydrazon identificirt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch die Ketonoxalester und Ketonoxalsäuren leicht Kohlenoxyd austreten lassen. Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die dieser Reaction fähig sind, sind gewisse Orthodiketone, wenn auch hier die Spaltung lange nicht mehr so glatt verläuft.

Die Untersuchung erstreckte sich auf den Ketipinsäureester<sup>3)</sup>  $COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , das Oxalyldiaceton<sup>4)</sup>:  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , das Oxalyldiacetophenon<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 20, 2546.

<sup>2)</sup> Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2185. Claisen u. Brömme, diese Berichte 21, 1133.

<sup>3)</sup> Fittig, Daimler u. Keller, Ann. d. Chem. 249, 184. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 328.

<sup>4)</sup> Claisen und Stylos, diese Berichte 21, 1141.

<sup>5)</sup> Claisen und Brömme, diese Berichte 21, 1134.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  und das Diphenylketipinsäurenitril<sup>1)</sup>  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ .

Alle diese Substanzen entwickeln zwischen 200<sup>0</sup> und 250<sup>0</sup> Kohlenoxyd. Die Zersetzung ist indessen complicirt. Es wird gewöhnlich nur etwa die Hälfte der für ein Molekül berechneten Menge Gas abgegeben und der Rückstand verharzt oder verkohlt stark. Nur aus dem Oxalyldiaceton konnte etwas Aceton, aus dem Oxalyldiacetophenon Acetophenon isolirt werden, — Producte, die auch auf eine tiefergreifende Zersetzung hindeuten.

So unvollkommen das Resultat dieser Versuche ist, so zeigt sich doch, dass es Ketongruppen sind, die unter gewissen Verhältnissen als Kohlenoxyd aus dem Molekül ausgestossen werden. So darf man wohl auch beim Oxallessigester, Dioxobernsteinester u. s. w. annehmen, dass nicht das Carbonyl der Carbäthoxylgruppe beim Erhitzen austritt, sondern dass die mittelständigen Carbonylgruppen sich als Kohlenoxyd abspalten. Anschütz und Pauly<sup>2)</sup> erinnern dagegen daran, »dass man unter geeigneten Bedingungen aus Oxalester Kohlenoxyd abspalten und Kohlensäureester gewinnen« könne. Ich glaube nicht, dass sich daraus ein Einwand gegen die obige Annahme ergibt, da die Bedingungen, unter denen Oxalester Kohlenoxyd abspaltet, ganz andere sind. Soviel mir bekannt, erfolgt diese Zersetzung nur bei Anwesenheit von Natriumäthylat<sup>3)</sup>, welches letztere sich bekanntlich mit Oxalester zuerst verbindet. Ich habe mich überzeugt, dass Oxalester sehr weit über seinen Siedepunkt erhitzt werden kann, ohne dass er sich zersetzt. Erst wenn man seine Dämpfe in einem Rohr der beginnenden Rothgluth aussetzt, so wird er plötzlich vergast. Es entsteht dabei allerdings Kohlenoxyd, aber in beträchtlicher Menge zugleich Kohlenwasserstoffe, wie aus dem leuchtgasähnlichen Geruch und der leuchtenden Flamme beim Verbrennen hervorgeht. Diese Art der vollständigen Zersetzung und Vergasung bei sehr hoher Temperatur theilt der Oxalester aber mit den meisten organischen Verbindungen.

Es liegt nahe, zu vermuthen, dass Polyketone mit benachbarten Carbonylgruppen im Allgemeinen um so leichter Kohlenoxyd ausstossen, je grösser die Zahl der Carbonylgruppen ist, falls nicht durch besondere Verhältnisse, z. B. Ringbildung, das Gebilde sehr stabil ist.

<sup>1)</sup> Volhard, Ann. d. Chem. 282, 2.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1306.

<sup>3)</sup> Geuther, Zeitschr. f. Chem. 1868, 656. Armstrong, diese Berichte 7, 129.