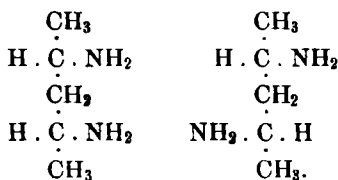


von denen die bereits beschriebene gut krystallisirt, die neue bisher aber nur als Syrup erhalten werden konnte. Letzterer wird durch Erhitzen im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wieder in die Base und Essigsäure zerlegt. Beim Eindampfen der Lösung verbleibt ein zerfliessliches Chlorhydrat, das, nach der Baumann-Schotten'schen Methode benzoylirt, einen Dibenzoylkörper $C_5H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$ liefert, welcher in feinen langen Nadeln krystallisirt und ebenfalls bei 189—190° schmilzt. Reibt man aber gleiche Portionen des ersteren und letzteren Dibenzoylkörpers zusammen, so sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich, bis auf 158°, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass hier verschiedene Substanzen vorliegen. Die freie Base, über Baryumoxyd getrocknet, siedet unter einem Druck von 9—10 mm bei 29—30° als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. In den beiden folgenden Formeln wird die sterische Verschiedenheit der beiden Diamine ausgedrückt:



Wir sind im Begriff, auf experimentellem Wege dieselben zu prüfen.

105. Wilhelm Wislicenus und Max Münzesheimer:
Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner
Abkömmlinge (IV. Mittheilung)¹⁾ und über den Benzyloxal-
essigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März.)

Die Spaltung des Oxalessigesters und seiner Homologen in Kohlenoxyd und die entsprechenden Malonsäureester kann sowohl zu synthetischen, als auch zu analytischen Zwecken ausgebeutet werden. Als Beispiel für die Verwendbarkeit in ersterer Richtung kann die Darstellung des Phenylmalonsäureesters angeführt werden. Andererseits kann der glatte Verlauf der Spaltung als ein Kennzeichen dafür dienen, dass ein Abkömmling des Oxalessigesters vorliegt. Dadurch konnte z. B. die Existenz des Oxaladipinsäureesters²⁾

¹⁾ Frühere Mittheilungen diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.

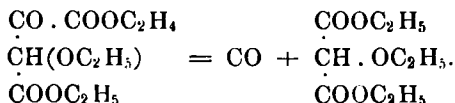
²⁾ Ann. d. Chem. 297, 111.

bewiesen werden. In einer demnächst folgenden Mittheilung wird als weiteres Beispiel gezeigt werden, wie die Kohlenoxydspaltung für die Beurtheilung der Constitution des Oxallävulinsäureesters herangezogen werden kann. Da diese Reaction somit einige Bedeutung besitzt, so erschien es wünschenswerth, ihren Verlauf noch an einigen weiteren Substanzen zu verfolgen. Als solche wurden der Aethoxyloxalessigester¹⁾ und der zu diesem Zwecke neu dargestellte Oxalhydrozimmtsäureester (Benzyloxalessigester) gewählt.

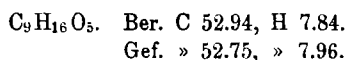
I. Kohlenoxydspaltung des Aethoxyloxalessigesters.

Aethoxylmalonsäureester.

Wenn man den Aethoxyloxalessigester im Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, so tritt bei 180° Gasentwicklung ein, die gegen 200° lebhafter wird. Bei weiterem Steigern der Temperatur destillirt ein farbloses Oel über. Im Destillationsgefäss bleibt nur ein ganz geringer Rückstand. Das Gas wurde in der früher beschriebenen Weise über Kalilauge aufgefangen und erwies sich als reines Kohlenoxyd. Seine Menge war nahezu die theoretische (12.1 statt 12.3 pCt.), sodass auf einen glatten Verlauf folgender Spaltung geschlossen werden kann:

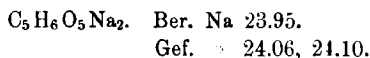


Das Destillat gab keine Eisenchloridreaction mehr, enthielt also nur noch den Aethoxylmalonsäureester, der nach mehrfachem Fractioniren bei 228° siedete.



Aethoxylmalonsaures Natrium.

Die Verseifung des Esters wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Natronhydratlösung durchgeführt und ergab nach kurzem Kochen das Natriumsalz als gallertigen weissen Niederschlag. In Wasser ist es spielend leicht löslich und kann durch Alkohol wieder ausgefällt werden.



Aethoxylmalonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Das Natriumsalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit Aether erschöpft.

¹⁾ Diese Berichte 24, 132.

Die Aetherlösung hinterliess die Säure als reine krystallinische Masse. Durch Umkrystallisiren aus niedrig-siedendem Petroläther (Siedep. 35—50°), dem etwas Aether zugesetzt war, wurde sie in farblosen, glänzenden, prismatischen Kryställchen erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin und schmilzt bei 123—125°. Bei ungefähr 135° zersetzt sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure.

$C_5H_8O_5$. Ber. C 40.54, H 5.40.
Gef. » 40.36, » 5.40.

Das Silbersalz, durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, ist ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

Das Baryumsalz ist ein weisser pulvriger Niederschlag von der Zusammensetzung:

$C_5H_6O_5Ba$. Ber. Ba 48.41. Gef. Ba 48.49.

Ein ähnlicher Niederschlag ist das Calciumsalz, während das Kupfersalz durch Kupfersulfatlösung nicht gefällt wurde.

Verhalten des Aethoxymalonsäureesters gegen Phenylhydrazin.

Phenylhydrazinomalonsäuredihydrazid.

$CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$

$CH \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$.

$CO \cdot N_2H_2 \cdot C_5H_5$

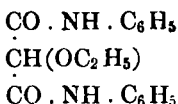
Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxymalonsäureester für sich oder in alkoholischer Lösung werden eigenthümlicher Weise alle drei Aethoxylgruppen ersetzt, sodass immer das Diphenylhydrazid der Phenylhydrazidomalonsäure entsteht. Die Reaction erfolgt beim Erwärmen des Esters mit etwas weniger, als der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit fast vollständig. Das Hydrazid ist in Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 256—257° schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensiv roth gefärbt.

$C_{21}H_{22}O_2N_6$. Ber. C 64.33, H 5.27, N 21.51.
Gef. » 64.62, » 5.64, » 21.55, 21.57.

Aethoxymalonsäureester und Anilin.

Wenn man den Ester mit der etwa 3 Mol. entsprechenden Menge Anilin auf dem Wasserbade erhitzt, so entweicht Alkohol und aus der erstarrten Schmelze kann man zwei Verbindungen isoliren.

Das Dianilid der Aethoxymalonsäure:



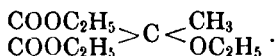
Das Dianilid der Aethoxymalonsäure löst sich in heissem Alkohol und kann aus diesem umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 170—171° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine rothviolette Färbung.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.46, H 6.04, N 9.40.

Gef. » 68.82, » 6.04, » 9.45.

Die zweite Verbindung ist nahezu unlöslich in heissem Alkohol, krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 246—247°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zeigt sie gleichfalls Rothviolett-färbung. Nach der Analyse (gefunden für N 12.51 pCt. statt 12.17 pCt. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$) müsste sie das Dianilid der Anilinomalonsäure sein. Dieser Körper ist aber bereits von Conrad und Bischoff¹⁾ aus Chlormalonsäure-ester dargestellt worden, und die Genannten geben den Schmelzpunkt zu 162° an. Wie diese Verschiedenheit zu erklären ist, bedürfte einer weiteren Untersuchung.

Aethoxymalonsäureester und Jodmethyl,
(Aethoxymethylmalonsäureester)

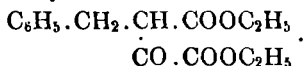


Zur Feststellung der Thatsache, dass der Aethoxymalonsäure-ester der gewöhnlichen Malonsäureester-Synthesen fähig sei, wurde er mit der berechneten Menge Natrium in Alkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction erhitzt. Die alkoholische Lösung enthielt dann den methy- lirtten Ester in guter Ausbeute als ein Oel, das unter 16 mm Druck bei ca. 110° siedete.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 55.04, H 8.25.

Gef. » 54.82, » 8.22.

II. Ueber Benzyloxallessigester,
(Oxalhydrozimmtsäureester)



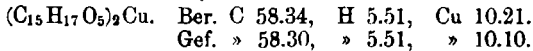
Der bisher noch nicht dargestellte Benzyloxallessigester wird in der bekannten Weise²⁾ durch Combination von Oxalester und Hydro-

¹⁾ Ann. d. Chem. 209, 231.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 315—316.

zimmtsäureester gewonnen. Er ist ein farbloses Oel, das selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt.

Kupferverbindung. Kupferacetat scheidet aus der alkoholischen Lösung die Kupferverbindung ab, die aus heissem Alkohol in freudig-grünen Nadelchen krystallisirt und bei 136—138° schmilzt.



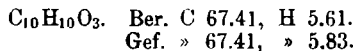
Kohlenoxydspaltung des Esters.

Erhitzt man den Benzyloxalessigester auf etwa 200°, so spaltet er glatt Kohlenoxyd ab (gef. 9.7 pCt. statt der ber. 10.1 pCt.), und es entsteht Benzylmalonsäureester, der bei 296—298° siedet. Zur Identificirung wurde er durch Verseifung in die von Conrad¹⁾ bereits beschriebene Benzylmalonsäure übergeführt, die den Schmp. 117° zeigte und beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die bei 48° schmelzende Hydrozimmtsäure überging.

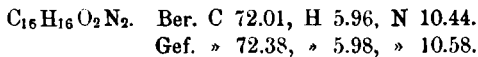
Säurespaltung des Esters.

Kocht man den Benzyloxalessigester mit der 6-fachen Menge Normal-Schwefelsäure mehrere Stunden, so erhält man die

Benzylbrenztraubensäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, theilweise in weissen flachen Nadelchen, die aus der heissen Lösung auskrystallisiren, theilweise als erstarrte Masse beim Erkalten des ungelösten Oeles. Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und besitzt den Schmp. 48—50°. Die alkoholische Lösung zeigt tiefviolette Eisenreaction.

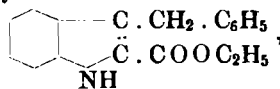


Die wässrige Lösung der Säure giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag, das Hydrazon der Benzylbrenztraubensäure, das aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Kryställchen vom Schmp. 149—151° auskrystallisirt.



Beim Kochen mit 10-procentiger alkoholischer Schwefelsäure geht das Hydrazon in den

Benzylindolcarbonsäureester,



über, analog der Synthese des Skatolcarbonsäureesters²⁾ aus dem Hydrazon der Propionylameisensäure. Derselbe wurde aus einem

¹⁾ Ann. d. Chem. 204, 175.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 331.

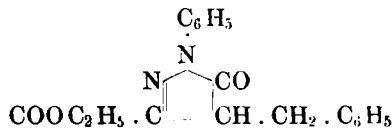
Gemenge von Benzol und Ligroin umkrystallisirt und zeigte den Schmp. 144—146°.

$C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.01. Gef. N 5.50.

Benzyloxalessigester und Phenylhydrazin.

Erhitzt man den Benzyloxalessigester mit der berechneten Menge Phenylhydrazin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, so entsteht eine nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse, die aus Alkohol in glänzenden Nadelchen krystallisirt. Schmp. 194°. Diese Verbindung ist das Pyrazolon des Esters, der

1-Phenyl-4-Benzyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäureester,

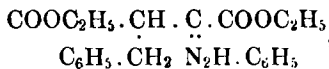


$C_{19}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 70.80, H 5.59, N 8.69.
Gef. » 70.83, » 5.61, » 8.70.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid noch durch Kaliumbichromat gefärbt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Pyrazolons fällt auf Wasserzusatz das

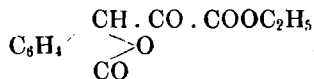
Phenylhydrazon des Benzyloxalessigesters,



aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten und schmilzt bei 64—66°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat dunkel braunroth gefärbt.

$C_{21}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 68.47, H 6.52, N 7.60.
Gef. » 68.05, » 6.23, » 7.64.

Erwähnt mag noch werden, dass der Phtalidoxalester¹⁾,



ebenfalls auf sein Verhalten beim Erhitzen untersucht wurde. Da derselbe kein Abkömmling des Oxalessigesters ist, so war auch keine Kohlenoxydspaltung zu erwarten. In der That spaltet sich erst bei

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 343.

300^o eine sehr kleine Menge Gas ab, das aber nicht die Eigenschaften des Kohlenoxyds besass. Zum grössten Theil bleibt der Körper unverändert.

Nachschrift. Vor Kurzem hat L. Bouveault¹⁾ die Kohlenoxydspaltung auch an dem von ihm dargestellten Oxalmonester (Carbätboxyloxalessigester) beobachtet. Nach der Abfassung seiner Mittheilung zu schliessen, scheinen ihm meine früheren Veröffentlichungen über diese Reaction entgangen zu sein. W. Ws.

106. H. v. Pechmann und Aug. Nold: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols²⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. März.)

In der erster Mittheilung³⁾ über die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol hat der Eine von uns die Möglichkeit discutirt, dass eines der zur Nitrosogruppe in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome des Nitrosokörpers an der Reaction theilhaftig sei. Da, wenn dies der Fall ist, Diorthoderivate des Nitrosobenzols von Diazomethan nicht verändert werden dürfen, wurde das Verhalten des Diazomethans gegen Substitutionsproducte des Nitrosobenzols und namentlich gegen solche mit 2 Orthosubstituenten eingehender untersucht. Die dabei zunächst beobachtete Indifferenz der Diazoverbindung z. B. gegen symm. Nitrosodimethylmetaxylydin, welches zwei Methyle in Orthostellung zur Nitrosogruppe enthält, sprach zwar zu Gunsten jener Anschauung. Später wurde aber gefunden, dass z. B. symm. Tribromnitrosobenzol von Diazomethan ebenso leicht wie Nitrosobenzol selbst angegriffen wird, woraus folgt, dass die zur Nitrosogruppe benachbarten Wasserstoffe an der Reaction nicht theilhaftig sind. Zu demselben Resultat hat ja mittlerweile auch die Untersuchung der Reactionsproducte selbst, der sogenannten *N*-Glyoximäther⁴⁾, geführt.

Die einmal begonnenen Versuche wurden dann weiter geführt, um allgemein festzustellen, ob die Substitutionsproducte des Nitrosobenzols durch Diazomethan ebenso leicht, wie das Nitrosobenzol selbst, in *N*-Glyoximäther verwandelt werden, und ob namentlich das Verhalten der Nitrosogruppe beeinflusst wird, wenn die beiden in der

¹⁾ Bull. soc. chim. 1898, No. 2, S. 78–80.

²⁾ 11. Mittheilung über Diazomethan. ³⁾ Diese Berichte 30, 2461.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 2871.