

- Kohn, Dr. Hugo Stefan, Tauenzienstr. 1 II, Berlin W. 50  
(durch J. F. Holtz und R. Daum);
- Keim, Paul, Ungererstr. 22 II, München (durch B. Szeliński und C. Diehl);
- Hartmann, Dr.-Ing. Ernst, Packhofstrasse 1, Braunschweig } (durch R. Meyer und J. Biehringer);
- Marx, Karl, Damm 22, Braunschweig }  
 Wünstenfeld, Hermann, { Chem. Laborator. d. landwirthsch. Hochschule, Berlin } (durch J. Meisenheimer und E. Buchner).
- Budkewicz, Eugen, }  
 Resenscheck, Dr. Fr., Kesselstr. 27 II, }  
 Heide, Dr. Richard von der, Eosanderstr. 13, }  
 Charlottenburg }

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904, Heft 5. Braunschweig 1906.

Der Vorsitzende:  
S. Gabriel.

Der Schriftführer:  
i. V. F. Mylius.

## Mittheilungen.

113. M. Z. Jowitschitsch: Zu den Synthesen der Acetessigester-Derivate.

(Zweite Mittheilung.)

[Auszug aus der Mittheilung der Südslavischen Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

In der ersten Mittheilung sind theils neue, theils verbesserte Methoden zur Darstellung von Acetessigester-Derivaten beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die Ausbeuten, welche damals erzielt wurden, waren vorzügliche. Nur beim Chloroximidoessigester liessen sie — wenn sie auch beim Arbeiten mit kleineren Quantitäten ganz befriedigend waren — zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 151 [1902].

weilen viel zu wünschen übrig. Ich glaube, dass hieran das Chlor schuld ist, das sich bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Oxyde des Stickstoffs entwickelt, welche aus der Essigesternitrolsäure durch Umsetzung mit Salzsäure entstehen. Diesen schädlichen Einfluss des Chlors suchte ich durch Beschleunigung der Reaction zu eliminiren, indem ich auf Isonitrosoacetessigester gleichzeitig concentrirte Salpetersäure und Salzsäure einwirkte liess, doch waren meine Bemühungen in dieser Hinsicht vergeblich. Die Ausbeute verbesserte sich zwar etwas, erreichte aber durchaus nicht die gewünschte Höhe. Andererseits entstanden bei der Bildung der Essigesternitrolsäure immer grössere oder kleinere Mengen vom Hyperoxyd des Diisonitrosobernsteinsäureesters; dadurch wurde die Ausbeute an Chloroximidoessigester, bezogen auf das Ausgangsmaterial, den Isonitrosoacetessigester, ebenfalls beeinträchtigt. Einem Zufall verdanke ich es, dass es mir gelungen ist, fast quantitative Ausbeuten an Essigesternitrolsäure zu erzielen, ohne dass sich Spuren von dem erwähnten, öligen Hyperoxydester bildeten.

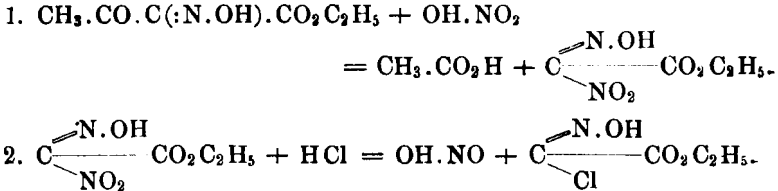
Der Isonitrosoacetessigester war für diese Untersuchungen durch rasches Eintragen, innerhalb von 10—15 Minuten, von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung von Acetessigester dargestellt worden. In Folge eines Fehlers bei der stöchiometrischen Berechnung erhielt ich einmal mehr Isonitrosoester, als die Theorie zuließ. Ich schrieb ursprünglich dieses Plus der eventuellen Bildung von Nitroacetessigester,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{COOR}$ , zu, da derartige Oxydationen von Oximidgruppen zu Nitrogruppen durch Salpetersäure zuweilen schon beobachtet worden sind<sup>1)</sup>. Um diese Hypothese zu stützen, liess ich auf 1 Mol.-Gew. des so dargestellten Isonitrosoesters 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) einwirken, damit so eine vollständige Ueberführung in den Nitroester erreicht werde. Nach 10—15 Minuten findet eine merkliche Erwärmung statt, ohne dass sich irgend eine Spur von Stickstoffoxyden bemerkbar macht. Die farblos gewordene, mit Wasser verdünnte und mit Aether extrahirte, saure Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten des Aethers jedoch fast reine Essigesternitrolsäure, die auch nicht durch eine Spur von dem sie sonst immer begleitenden Hyperoxyd verunreinigt ist. Man kann sie durch Ausgiessen in flache Schalen und Reiben mit einem Glasstab sehr rasch zum Krystallisiren bringen.

Die auf Filtrirpapier abgepressten und mit der gerade zur Lösung nöthigen Menge Aether übergossenen Krystalle werden mit überschüssiger Salzsäure (spec. Gew. 1.2; verdünntere beeinträchtigt sehr die Ausbeute) versetzt. Sofort beginnt die Entwicklung von Stickstoffoxyden, und bei öfterem Umschütteln ist die Reaction binnen zwei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2849 [1882]; 28, 2093 [1896]; Ann. d. Chem. 283, 243.

Stunden beendigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben hinterbleibt reiner, nicht durch ölige Beimengungen verunreinigter Chloroximidoessigester in quantitativer Ausbeute.

Damit sind für diese beiden Substanzen nicht nur quantitative, sondern zugleich auch leicht ausführbare Darstellungsmethoden gegeben, deren chemischer Verlauf durch die beiden folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:



#### Brom-oximidoessigester.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden für Chloroximidoessigester bildete sich stets in grösseren oder kleineren Mengen ein öliges Nebenproduct, aus dem sich beim Stehen im Exsiccator nach einigen Tagen Krystalle abschieden, die ein Gemisch von Chloroximidoessigester mit Oxalsäure, Ammoniumoxalat und Ammoniumchlorid darstellten. Wenn der ölige Rückstand mit Wasser ausgewaschen wurde, zeigte er stets noch eine Reaction auf Halogen (nach Carius); er bestand wohl grösstentheils aus Diisonitroso-bernsteinsäureester-hyperoxyd.

Um festzustellen, ob etwa die Halogenreaction von der Bildung von Substitutionsproducten der Nitrolsäure oder des Chloroximidoessigesters herrühre, bei denen die Wasserstoffatome oder die ganzen Hydroxylgruppen der Oximidgruppen durch Chlor ersetzt wären, liess ich gasförmiges Chlor (aus Kaliumchlorat) auf diese Körper, sowohl in wässriger, wie in ätherischer Lösung einwirken. Aus der Nitrolsäure bildete sich hierbei Chloroximidoessigester neben dem öligen Hyperoxydester und anderen, nicht weiter untersuchten Substanzen. Das Chlor hat also die Nitrogruppe angetrieben. Im zweiten Fall zerstörte das Chlor gleichfalls das Molekül des Chloroximidoesters, denn aus 1 g. Substanz wurden nach mehrstündiger Einwirkung von Chlorgas nur 0.25 g zurückgewonnen. Dadurch ist denn auch die schlechte Ausbeute an Chlorestern beim Arbeiten nach den bisherigen Methoden aufgeklärt.

Ich habe dann auch die Einwirkung von Brom auf die Nitrolsäure studirt und dabei Brom-oximidoessigester erhalten. In ein Reagensglas, in welchem sich eine ätherische Lösung von Essigesternitrol-

säure befindet, bringt man etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom und überlässt dann die Reaction während 15 Stdn. sich selbst. Nachher giesst man den Inhalt in eine Schale und lässt das überschüssige Brom verdunsten. Nachdem es völlig verschwunden ist, beginnen sich aus dem öligen Rückstand, dessen Dämpfe die Augen heftig zu Thränen reizen, schneeweisse Nadeln auszuschcheiden. Nach dem Abpressen auf Filtrirpapier sind sie chemisch rein; sie können aus Aether unschwer umkrystallisirt werden. Auf Grund der Analyse konnte ich feststellen, dass diese äusserlich dem Chloroximidoessigester zum Verwecheln ähnlichen Nadeln, die einen stark brennenden Geschmack besitzen, den Bromoximidoessigester darstellen.

HO.N:CBr.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Ber. Br 40.81. Gef. Br 40.25.

So oft ich diese Reaction wiederholte, stets bildeten sich nebenbei wechselnde Mengen des äusserst scharf riechenden Oeles, das ich seiner Gefährlichkeit für die Augen wegen nicht näher untersuchen konnte; vermuthlich liegen in ihm Bromsubstitutionsproducte in der Oximido-gruppe vor.

Um dies festzustellen, liess ich Brom auf den Chlor-oximido-essigester einwirken. Es ist nicht uninteressant, dass sich hierbei ebenfalls Bromoximidoessigester bildet, durch das Brom wird also das Chlor vertrieben. Diese Reaction vollzog sich folgendermassen:

In eine ätherische Lösung des Chloresters trägt man mehr als 1 Mol.-Gew. Brom ein und lässt in einem Reagensglas 10—15 Stdn. stehen. Dann giesst man den Inhalt des Gefässes zur völligen Verdunstung des Broms in eine Schale. Wenn der feste Rückstand fast weiss geworden ist, presst man ihn zwischen Filtrirpapier ab und giebt zur Entfernung des unverändert gebliebenen Chloresters etwas Gasolin hinzu, in welchem sich dieser leicht auflöst; der Rest wird nochmals mit Gasolin behandelt und schliesslich aus einer grösseren Menge dieses Lösungsmittels umkrystallisirt. Die vor dem völligen Erkalten des Gasolins ausgeschiedene Krystallmasse ist fast reiner Bromoximido-essigester. Mit Silbernitrat lässt sich aus ihm bei Gegenwart von concentrirter Salpetersäure alles Brom ausfällen.

0.163 g Sbst.: 0.157 g AgBr oder 40.98 pCt. Br.

0.1974 g Sbst.: 0.172 g AgBr oder 40.61 pCt. Br.

Brom-oximidoessigester krystallisirt in schneeweissen, kleinen Nadeln von äusserst brennendem Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei 85—86°. In Aether und Benzol ist er leicht löslich, schwerer in Wasser und Gasolin und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist er  $2\frac{1}{2}$ —3 Mal schwerer löslich als der Chlorest. 0.2 g von letzterem lösen sich vollständig in 16 ccm Wasser, während 0.2 g des

Bromesters in 40 ccm noch nicht vollständig löslich sind. Mit Anilin giebt er ebenfalls Phenyl-isonitroso-glykocoll ester,  $C_6H_5.NH.C(N.OH).COOC_2H_5$ . Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet er Hydroxylamin aus.

Belgrad.

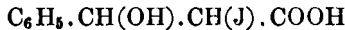
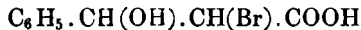
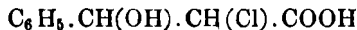
#### 114. E. Erlenmeyer jun.: Stereochemische Studien in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 15. Februar 1906.)

Nachdem es sich gezeigt hat, dass die Gruppengewichte allein nicht maassgebend sind für den Werth des optischen Drehungsvermögens bei Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, war es angezeigt, durch vergleichende Versuche bei ähnlich constituirten Verbindungen neues Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Ich habe deshalb die schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> begonnenen Versuche über die Trennung der Phenylhalogenmilchsäuren in Gemeinschaft mit den HHrn. Moebes und Rabbethge weitergeführt. Zusammen mit Hrn. Barkow konnten dieselben jetzt zu einem gewissen Abschluss gebracht werden, und ich erlaube mir, im Folgenden über die dabei gewonnenen Resultate kurz zu berichten.

Die drei Phenylhalogenmilchsäuren:



wurden aus der synthetischen Zimmtsäure nach den Vorschriften meines Vaters dargestellt<sup>2)</sup>.

Alle drei Säuren gehören derselben racemischen Reihe an, da sie alle drei, mit Natronlauge behandelt, das gleiche phenylglycidsaure Natrium geben. Als in die gleiche racemische Reihe gehörend, darf man wohl das Zimmtsäuredibromid ansehen, aus welchem die Phenylbrommilchsäure durch Kochen mit Wasser entsteht.

Aus dem phenoxyacrylsaurem Natrium bildet sich, wie zuerst Erlenmeyer sen. und Lipp<sup>3)</sup> beobachtet haben, Phenylglycerinsäure neben Phenylacetaldehyd. Die so zu erhaltende Säure vom Schmp. 120°, welche ich selbst früher öfter dargestellt habe, ist nach der Untersuchung von Plöchl und Meyer<sup>4)</sup> identisch mit der zuerst

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2831 [1891]; 32, 2375 [1899].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 219, 282 [1883]; diese Berichte 13, 305 [1880]; ebenda 19, 2464 [1886]; Ann. d. Chem. 289, 259 [1896].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 219, 182 [1883]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 1600 [1897].