

Lösungen des Phenyl-biphenopyryliumchlorids in Salzsäure sind gelb ohne Fluorescenz, während die Lösungen des isomeren Xanthyliumderivates orangefarben sind und prächtig fluorescieren.

Die Chloridlösungen entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser, indem die Carbinolbase als milchige farblose Emulsion ausfällt und bald krystallinisch wird. Mit jodhaltiger Salzsäure entsteht ein rotbrauner Niederschlag des Polyjodids, mit chlorhaltiger ein hellgelber des Polychlorids.

Eisenchloriddoppelsalz des 9-Phenyl-biphenopyryliumchlorids,  $C_{19}H_{13}OCl, FeCl_3$  (vgl. Formel II).

Aus den verdünnten Chloridlösungen kann dieses Salz infolge seiner Schwerlöslichkeit in Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden. Es krystallisiert aus heißem Eisessig in citronengelben Blättern, die wie die meisten Eisendoppelsalze einen Stich ins Bräunliche haben. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $163^\circ$ . Es wurde bei  $110^\circ$  bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.1595 g Sbst.: 0.2910 g  $CO_2$ , 0.0467 g  $H_2O$ . — 0.2193 g Sbst.: 0.0402 g  $Fe_2O_3$ , 0.2774 g AgCl.

$C_{19}H_{13}OCl_4Fe$ . Ber. C 50.13, H 2.88, Cl 31.18, Fe 12.31.  
Gef. » 49.59, » 3.27, » 31.28, » 12.82.

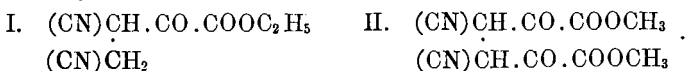
### 588. Wilhelm Wislicenus und Paul Berg: Über Desmotropie und Fluorescenz beim Äthylencyanid-oxalester.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1908.)

Oxalester und Äthylencyanid kondensieren sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat zu der Natriumverbindung des »Äthylencyanid-oxalsäureäthylesters« (I).

Ein zweites Molekül Oxalester dem Äthylencyanid einzuverleiben, stößt dagegen auf bisher nicht überwundene Schwierigkeiten. Auffallend ist, daß im Gegensatz hierzu der Oxalsäuremethylester bisher trotz mancher Versuche nur den Äthylencyanid-dioxalsäuremethylester (II) geliefert hat:



Der zuerst erwähnte Äthylencyanid-oxalsäureäthylester verdient ein besonderes Interesse dadurch, das er in zwei krystallisierenden Formen auftritt, die sich wie ein Desmotropenpaar verhalten.

Aus der Natriumverbindung erhält man durch Ansäuern zunächst die Enolform, die sich durch Erwärmen — namentlich leicht in wäßriger Lösung — in die Ketoform verwandeln läßt. Beides sind krystallinische Substanzen, die sich in reinem Zustande lange unverändert aufbewahren lassen. Ein über drei Jahre altes Präparat der Enolform hatte sich zum großen Teil, aber durchaus noch nicht vollständig in die Ketoform verwandelt. Das Molekulargewicht beider Formen ist das gleiche, Polymerie also ausgeschlossen. Die Ketoform zeichnet sich durch chemische Indifferenz vor der weit réaktionsfähigeren Enolform aus.

Den kürzesten und übersichtlichsten Bericht über das Verhältnis der desmotrop-isomeren Ester wird die folgende kleine Tabelle geben:

	$\alpha$ -Form (Enol)	$\beta$ -Form (Keto)
Formel	$(\text{CN}) \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2$	$(\text{CN}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ $(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2$
Aussehen	farblose Blättchen	feine gelbliche Nadelchen
Schmelzpunkt	102—103°	154—155°
Löslichkeit	in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol ziemlich leicht löslich	in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und heißem Benzol schwer löslich
Reaktion	sauer (in wäßriger Lösung) (Lackmus rötend)	neutral (in wäßrig-alkoholischer Lösung)
Eisenchloridreaktion	dunkelkirschrot	keine Färbung
Kupferacetat	gibt eine grüne Kupferverbindung	keine Einwirkung
die alkoholische Lösung	fluoresciert nicht	fluoresciert blauviolett
Phenylisocyanat (in der Kälte und bei Abwesenheit von Alkalispuren)	addiert den Ester	wirkt nicht ein
Ammoniakgas in ätherischer Lösung	Niederschlag des Additionsproduktes	ohne Einwirkung
Phenylhydrazin	normales Hydrazon	in geringem Betrage und nicht in normaler Weise reagierend
Umwandlung	in $\beta$ -Form äußerst langsam von selbst, rasch beim Erwärmen der wäßrigen Lösung	in $\alpha$ -Form durch Natriumäthylat (Bildung der Natriumverbindung)

Der Farbenunterschied zwischen den beiden Isomeren, wie er hier vorliegt, ist auf dem Gebiete der Desmotropie-Erscheinungen schon wiederholt beobachtet worden. Neu ist dagegen das Auftreten einer



Nach den Erfahrungen von W. Dieckmann, Hoppe und Stein<sup>1)</sup> haben wir dann die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Natriumacetat wiederholt. Hier reagierte die Enolform sehr rasch, gab aber schwarzbraune, nicht isolierbare Produkte. Die Ketoform reagierte langsamer, lieferte aber fast glatt das Carbanilid. Es geht aus diesem Beispiel hervor, daß Phenylisocyanat in Desmotropiefällen wohl zur Erkennung der Enolform benutzt werden kann, wenn man gewisse einschränkende Bedingungen innehält. Zu diesen gehört nach W. Wislicenus<sup>2)</sup> die Vermeidung höherer Temperatur und von Lösungsmitteln. Dazu würde fernerhin noch die Vermeidung von Kontaktsubstanzen, wie Alkali und Alkaliacetat, als Vorsichtsmaßregel kommen. Daß die Reaktion wegen der langen Dauer nicht bequem und nicht in allen Fällen brauchbar ist, darauf ist schon früher hingewiesen worden (a. a. O., S. 199). Sowie aber beobachtet wird, daß von zwei reinen und isolierten, desmotropen Isomeren nur das eine in der Kälte mit Phenylisocyanat ein Additionsprodukt gibt, so kann ein Zweifel nicht bestehen, daß dies die Enolform ist.

Lösungsmittel haben auf das Desmotropie-Gleichgewicht denselben Einfluß, wie beim Formylphenylessigester und den ihm analogen Substanzen<sup>3)</sup>.

Obwohl die colorimetrischen Messungen<sup>4)</sup> durch die Eigenfarbe der Ketoform etwas an Schärfe verlieren, konnte doch festgestellt werden, daß eine methylalkoholische Lösung der eisenrötenden Enolform nach 6 Tagen weniger davon enthält, als eine gleichkonzentrierte und ebenso alte alkoholische und diese weniger als eine ätherische. Daß in diesen Lösungen tatsächlich Ketoform entstanden war, konnte durch Herauspräparieren derselben bewiesen werden. Benzol eignete sich leider wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit nicht zu diesen Versuchen.

#### Äthylencyanid-oxalester (Enolform).

Die Darstellung erfordert besondere Aufmerksamkeit. Die Materialien müssen rein und trocken sein. 13.6 g frisch bereitetes, im Wasserstoffstrom bei 200° von Alkohol befreites Natriumäthylat wurde mit 400 g ganz absoluten Äthers übergossen, ferner 16 g Äthylencyanid in 29.2 g Oxalsäureäthylester gelöst und das Gemisch mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4627 [1904].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **291**, 198 f. [1896].

<sup>3)</sup> W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **291**, 178 ff. [1896]; diese Berichte **32**, 2837 [1899].

<sup>4)</sup> Vergl. P. Berg, Inaug.-Diss. Tübingen 1905.

100 g Äther verdünnt. Diese letztere Lösung wurde zu der Natriumäthylat-Suspension innerhalb einiger Minuten in 3 Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Der Kolben bleibt mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. In der Kälte tritt die Hauptreaktion nicht oder nur langsam ein, wohl aber löst sich das Natriumäthylat, indem es sich mit dem Oxalester verbindet, zu einer trüben Flüssigkeit auf. Nach etwa einer halben Stunde unterläßt man die Kühlung. Mit steigender Temperatur wird die Reaktion heftiger. Indem man immer wieder von der Kühlung Gebrauch macht, kann man die Reaktion mäßigen. Nachdem keine Selbsterwärmung mehr eintritt, läßt man eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde wieder 1 Stunde auf dem Dampfbade am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln erwärmt. Dabei scheidet sich dann die Natriumverbindung der Enolform als gelbgefärbter, an feuchter Luft verschmierender Niederschlag in fast quantitativer Ausbeute ab. Unter Abkühlen auf  $-5^{\circ}$  wurde diese Natriumverbindung (ca. 40 g) in 200 g eiskalten Wassers gelöst, die braune, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit mit gekühltem Äther überschichtet und im Scheidetrichter unter Umschütteln mit sehr kalter Schwefelsäure portionenweise solange versetzt, bis Kongo-Papier gebläut wird. Das Ausäthern der sauren Flüssigkeit wird noch mehrfach wiederholt; die ätherischen Auszüge werden mit geglühtem Natriumsulfat einen Tag getrocknet und dann bei recht gelinder Wärme von der Hauptmenge des Äthers befreit. Der Rest wird im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure vollständig eingedunstet. Die gelbbraune, ölige Masse wird nach kurzer Zeit größtenteils kristallinisch. Durch Absaugen und vorsichtiges Nachwaschen mit wenig Äther wird ein gelblichweißes Pulver, die Enolform (Ausbeute 16 g), gewonnen, aus den öligen Mutterlaugen kann durch Behandeln mit Alkohol noch etwas von der unten beschriebenen Ketoform dargestellt werden.

Nachträglich wurde von H. Sigener gefunden, daß die Synthese bequemer durch eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung, wie sie von W. Wislicenus und M. Waldmüller<sup>1)</sup> bei der Synthese des 9-Nitrofluorens angewendet wurde, durchzuführen ist. Unter Kühlung wird die Lösung von Äthylencyanid in Benzol hinzugefügt, worauf das Kaliumsalz fast sofort ausfällt. Es gibt beim Ansäuern und Ausäthern die Enolform in reinerem Zustande und sehr guter Ausbeute.

Aus der 20-fachen Menge warmen Benzols kristallisiert sie in farblosen, schmalen, schief abgeschnittenen Blättchen vom Schmp. 102

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 3334 [1908].

—103°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton. Natronlauge löst noch leichter unter Auftreten einer gelblichen Färbung. Die wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier. Die alkoholische Lösung ist frisch bereitet vollkommen farblos und ohne Fluorescenz, beim Stehen tritt allmählich eine gelbliche Färbung und schwache, blauviolette Fluorescenz auf: Die Umwandlung in die Ketoform beginnt. Die Enolform wird in alkoholischer Lösung durch wenig Eisenchlorid dunkelkirschrot gefärbt.

0.1673 g Sbst.: 0.3273 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O. — 0.2160 g Sbst.: 30.0 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.3, H 4.4, N 15.5.

Gef. » 53.3, » 4.6, » 15.5.

0.4189 g Sbst. in 19.77 g Phenol: 0.8650 Gefrierpunkts-Erniedrigung.

Ber. Mol.-Gew. 180. Gef. 176.

#### Umwandlung in die Ketoform.

Wenn man die eben erwähnte Enolform einige Zeit auf Schmelztemperatur erhitzt, so färbt sie sich braun, und man kann aus der Schmelze durch Behandeln mit Alkohol einen neuen Körper, die Ketoform, gewinnen. Besser verfährt man wie folgt: 5 g Enolester wurden in 100 ccm Wasser gelöst und kurze Zeit auf 100° erhitzt. Die anfangs farblose Flüssigkeit hatte sich gelb gefärbt, und beim Abkühlen krystallisierte die Ketoform in deutlich gelblich gefärbten Kryställchen aus. Die Mutterlauge konnte noch zweimal ebenso behandelt und dadurch neue Mengen Ketoform erhalten werden, bis die Menge 4.3 g betrug. Dann war die Flüssigkeit braun geworden und gab keine Krystallisation mehr. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in mikroskopisch kleinen, büschelig gruppierten, gelblichen Nadeln vom Schmp. 154—155°. Sie ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich, als die Enolform, in Wasser fast unlöslich. Die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, reagiert neutral, mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein. Natronlauge löst erst bei anhaltendem Erwärmen. Auffallend ist die schöne blauviolette Fluorescenz der verdünnten alkoholischen Lösung. Beim Erwärmen verschwindet die Erscheinung, um beim Abkühlen wieder zu kommen. In Benzol ist keine Fluorescenz zu beobachten.

0.1873 g Sbst.: 0.3652 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O. — 0.2102 g Sbst.: 29.2 ccm N (21°, 740 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 53.3, H 4.4, N 15.5.

Gef. » 53.2, » 4.5, » 15.7.

0.1548 g Sbst. in 16.42 g Eisessig: 2.100° Gefrierpunkts-Erniedrigung. —

0.1060 g Sbst. in 20.12 g Phenol: 0.216° Gefrierpunkts-Erniedrigung. —

0.4501 g Sbst. in 11.98 g Phenol: 1.600° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 180. Gef. 175, 176.5, 169.

## Rückverwandlung der Keto- in die Enolform.

5 g Ketoester wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 2 g Natriumäthylat<sup>1)</sup> versetzt. Die gelbe Lösung gab auf Zusatz von Äther einen Niederschlag, der beim Ansäuern die Enolform, an der Krystallform, dem Schmp. 102—103° und der intensiven Eisenchlorid-Reaktion kenntlich, lieferte. Die Menge war im Verhältnis zum Ausgangsmaterial nicht sehr groß, da sich ein Teil der Substanz zersetzt hatte.

## Metallverbindungen des Äthylencyanid-oxalesters.

Metallverbindungen lassen sich nur aus der Enolform gewinnen. Das Kupfersalz z. B. entsteht in einer Ausbeute von 75 % der Theorie, wenn man den Enolester in der 15-fachen Menge Wasser löst und mit wäßriger Kupferacetatlösung versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung smaragdgrün gefärbter Blättchen von rhombischem Umriß. Sie sind nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther rein. Schmp. 118—121° unter Bräunung. Bei längerem Stehen an der Luft tritt Verfärbung in gelbgrün ein. In Alkohol löst sich die Kupferverbindung ebenfalls mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung gibt intensiv rote Eisenchlorid-Reaktion, ist jedoch nicht beständig, indem sie sich bald trübt.

0.2656 g Sbst.: 0.0480 g Cu<sub>2</sub>S. — 0.1910 g Sbst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.1392 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 739 mm).

(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Ber. C 45.5, H 3.3, N 13.2, Cu 15.0.  
Gef. » 45.3, » 3.4, » 13.4, » 14.6.

Eine Quecksilberverbindung fällt aus der wäßrigen Lösung des Enolesters auf Zusatz von Quecksilberchlorid in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadelchen aus, die bei 130—140° unter Gelbfärbung schmelzen. An der Luft und beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls Gelbfärbung ein. Im letzteren Falle muß der Vorgang als einfache Hydrolyse aufgefaßt werden, da sich dabei der freie Ester (in der Ketoform) fast glatt abscheidet. Die Zusammensetzung entspricht nicht einem normalen Salz.

## Verseifung und Spaltung des Äthylencyanid-oxalesters.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure werden beide Formen des Äthylencyanid-oxalesters in Oxalsäure und Bernsteinsäure zerlegt. In dem Säuregemisch wurde die Oxalsäure durch ihre scharfen analytischen Reaktionen, die Bernsteinsäure durch Herauspräparieren in Substanz nach dem Zerstören der Oxalsäure bei 200° nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Auch hier würde nach unseren späteren Erfahrungen eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung bessere Dienste leisten.

## Einwirkung von Phenylisocyanat.

Die Versuche wurden so angestellt, daß je 0.9 g Ester mit 0.7 g Phenylisocyanat in mit Säure ausgespülte und dann vollkommen gereinigte und trockne Glasröhrchen eingeschmolzen wurden. Es wurde immer gleichzeitig ein Versuch mit der Enolform und mit der Ketoform des Esters angesetzt und die Bedingungen geändert.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur. Der Ketoester war nach dreimonatlichem Stehen mit Phenylisocyanat völlig unverändert und blieb beim Behandeln des Gemenges mit Benzol in der angewendeten Menge rein zurück. Die Benzollösung enthielt das ebenfalls unveränderte Phenylisocyanat und gab beim Schütteln mit Wasser die theoretische Menge Diphenylharnstoff. Es war also keine Spur einer Einwirkung zu bemerken. Der Enolester reagierte unter den gleichen Umständen, wenn auch langsam. Es trat allmählich eine Auflösung und Färbung ein, so daß nach einigen Wochen eine rotbraune Flüssigkeit entstanden war, aus der sich weiterhin langsam ein fester Körper ausschied. Nach drei Monaten wurde die nun etwas harzige Masse mit Benzol behandelt, welches 0.25 g (d. i. etwa  $\frac{1}{6}$  der theoretischen Ausbeute) von dem unten beschriebenen Additionsprodukt zurückläßt. Vom Phenylisocyanat konnte etwa ein Drittel durch Überführung in Diphenylharnstoff als unverändert nachgewiesen werden. Ebenso war etwas freier Ester übrig geblieben, der zum Teil in die Ketoform übergegangen war.

Die Reaktion war also in diesem Falle eingetreten, wenn auch nicht vollständig und unter Bildung brauner, nicht weiter untersuchter Nebenprodukte.

b) Bei Wasserbadtemperatur reagiert das Phenylisocyanat rasch auf beide Formen. Der Ketoester war nach zweistündigem Erhitzen, ohne sich vorher ganz in Phenylisocyanat aufzulösen, in eine schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse übergegangen, aus der beim Behandeln mit Äther das Additionsprodukt in einer Ausbeute von 80 % der Theorie als unlöslicher Rückstand zu isolieren war.

Der Enolester reagierte auch hier rascher, schon nach einer Stunde war die anfangs völlig geschmolzene Masse erstarrt. Die rotbraune Farbe des Produktes zeigte aber auch hier die Entstehung von Nebenprodukten an. Durch Behandeln mit Äther konnten etwa 50 % der theoretischen Menge an Additionsprodukt dargestellt werden.

c) Bei Anwesenheit von Natriumacetat (es wurden jeder Probe 0.05 g fein gepulvertes Salz zugemischt) war die Einwirkung des Phenylisocyanats noch energischer. Die Ketoform gab zwar erst nach einigem Stehen das Additionsprodukt, aber nahezu in theoretischer Ausbeute. Die Enolform reagierte sofort und so heftig, daß aus dem braunschwarzen Reaktionsgemisch bei der Ätherbehandlung kein reines Produkt mehr gewonnen werden konnte.

Bei diesen Versuchen war ein und dasselbe Additionsprodukt:



entstanden. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in flachen Nadelchen, die bei 200° sich unter Bräunung und lebhafter Gasentwicklung zersetzen. In Alkohol ist die Substanz leicht, in Äther, Benzol,



Ligroin und Wasser so gut wie unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bleibt auf Zusatz einer Spur einer Eisenchloridlösung unverändert; durch ein Körnchen Kaliumbichromat nimmt sie eine intensiv violettrote Färbung an (Reaktion von Tafel)<sup>1)</sup>.

0.1614 g Sbst.: 0.3552 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1432 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 736 mm). — 0.2111 g Sbst.: 0.4631 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O. — 0.1521 g Sbst.: 18.6 ccm N (14°, 738 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60.2, H 4.3, N 14.0.  
Gef. » 60.0, 59.9, » 4.3, 4.4, » 14.2, 14.1.

#### Einwirkung von Ammoniak auf den Äthylencyanid-oxalester.

Ammoniakgas reagiert nur mit der Enolform. Eine absolut-ätherische Lösung derselben gibt einen farblosen Niederschlag des Additionsproduktes, das sich wie ein Ammoniumsalz verhält, in Wasser und Methylalkohol leicht, in Benzol, Äther und Ligroin unlöslich ist und aus heißem Äthylalkohol in langgestreckten Blättchen krystallisiert.

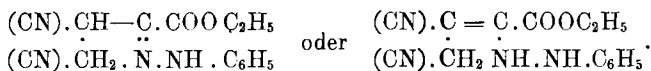
Beim Erhitzen auf 145° fängt die Substanz an, sich zu bräunen, und zersetzt sich bei 150° unter Gasentwicklung. Natronlauge spaltet Ammoniak ab.

0.1163 g Sbst.: 0.2076 g CO<sub>2</sub>, 0.0616 g H<sub>2</sub>O. — 0.0850 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.7, H 5.6, N 21.3.  
Gef. » 48.7, » 5.8, » 21.4.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin, *p*-Brom-phenylhydrazin und Semicarbazid auf den Äthylencyanid-oxalester.

Es ist auffallend, daß nur die Enolform die normalen Kondensationsprodukte gibt, während die Ketoform mit Phenylhydrazin kaum reagiert. Eine konzentrierte alkoholische Lösung des Enolesters wurde mit der berechneten Menge ganz reinen Phenylhydrazins versetzt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich farblose Krystalle gebildet, die man aus heißem Benzol in Form büschelig gruppierter Nadeln vom Schmp. 150—151° erhält. Äther und Ligroin lösen nicht, Alkohol und Chloroform leicht. Die Substanz ist das Phenylhydrazon des Esters,



Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich weder durch Eisenchlorid, noch durch Kaliumbichromat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 412 [1892].

0.1904 g Sbst.: 0.4339 g CO<sub>2</sub>. — 0.1827 g Sbst.: 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1310 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 741 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.2, H 5.2, N 20.7.

Gef. » 62.1, » 5.2, » 20.7.

Als die Ketoform in gleicher Weise, nur wegen ihrer Schwerlöslichkeit in stärker verdünnter Lösung behandelt wurde, zeigte sich ein goldgelbes, in fein verfilzten Nadelchen krystallisierendes Reaktionsprodukt, das sich bei 122—125° unter Gasentwicklung zersetzte. In konzentrierter Schwefelsäure löste es sich mit blutroter Farbe. Die Ausbeute war jedoch sehr gering und der Körper so unbeständig, daß er sich schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzte. Es kann nur ein sehr kleiner Teil der Ketoform in Reaktion getreten sein.

Die Analyse konnte nur mit geringen Mengen ausgeführt werden und führte nicht zur Aufstellung einer Formel.

Um zwischen *p*-Bromphenylhydrazin und der Enolform eine Kondensation herbeizuführen, erwies sich Eisessig als das geeignetste Lösungsmittel. Es schied sich aus der mit der fünffachen Menge Wasser versetzten Lösung ein gelbliches Produkt ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 181—182° schmolz: das *p*-Bromphenylhydrazon des Äthylencyanidoxalesters.

0.1962 g Sbst.: 0.3500 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1137 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 736 mm). — 0.1783 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. C 48.1, H 3.7, N 16.0, Br 22.9.

Gef. » 48.6, » 4.0, » 16.0, » 23.1.

Der Ketoester, in gleicher Weise behandelt, gab kein Einwirkungsprodukt. Als beim Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung sich Krystalle auschieden, erwiesen sie sich als unveränderter Ketoester.

Um eine Einwirkung zu erzwingen, haben wir schließlich molekulare Mengen des Ketoesters und *p*-Bromphenylhydrazin trocken zusammengerieben und erhitzt. Bei 100° trat lebhafte Reaktion unter Aufblähen der Masse ein, Wasser und Ammoniak entwichen. Der dunkelbraune, zähflüssige Rückstand hinterließ beim Behandeln mit Alkohol einen krystallinischen Körper, der sich in allen Lösungsmitteln als schwerlöslich erwies und nur aus Eisessig umkrystallisiert werden konnte. Bei 240° schmelzen die fast farblosen Schüppchen unter Gasentwicklung und Schwärzung. Es ist das bisher noch nicht dargestellte Di-*p*-bromphenylhydrazid der Oxalsäure,

Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.CO.CO.N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.Br.

Die Substanz konnte mit denselben Eigenschaften durch Erwärmen von 1 Mol. Oxalester mit 2 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin auf dem Wasserbade erhalten werden.

0.1436 g Sbst.: 0.2092 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1694 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 726 mm). — 0.1446 g Sbst.: 0.1268 g AgBr.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.2, H 2.8, N 13.1, Br 37.3.

Gef. » 39.7, » 3.1, » 13.4, » 37.3.

Der Ketoester war mithin durch das *p*-Bromphenylhydrazin unter Abspaltung des Oxalsäurerestes zersetzt worden.

Das Semicarbazon,  $(\text{CN})\cdot\text{CH}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  
 $(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\ \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , erhält man als einen farblosen Niederschlag, wenn man wäßrige Lösungen des Enolesters und von Semicarbazidchlorhydrat längere Zeit stehen läßt. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in langen, farblosen Nadeln, die unscharf bei 162° schmelzen, indem bereits vorher eine Rötlichfärbung bemerkbar wird. Beim weiteren Erhitzen auf etwa 220° tritt eine lebhaftere Zersetzung ein. Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol, Wasser.

0.1042 g Sbst.: 0.1754 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.1144 g Sbst.: 28.8 ccm N (12°, 743 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 45.6, H 4.6, N 29.5.  
 Gef. » 45.9, » 5.0, » 29.5.

Alle Versuche, den Ketoester in das gleiche Produkt überzuführen, schlugen fehl.

Oxim des Äthylencyanid-oxalesters,  
 $(\text{CN})[\text{CH}_2\cdot(\text{CN})]\text{CH}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Wenn man zur alkoholischen Lösung des Enolesters eine wäßrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzufügt und nach eintägigem Stehen mit Wasser verdünnt, so erhält man einen Niederschlag in reichlicher Menge: das Oxim. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in langen, büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 110°. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Äther und Benzol fast unlöslich.

0.1410 g Sbst.: 0.2538 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1452 g Sbst.: 27.8 ccm N (19°, 735 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 49.2, H 4.6, N 21.5.  
 Gef. » 49.1, » 4.7, » 21.6.

Den Ketoester mit Hydroxylamin zu kondensieren, gelang trotz mannigfach variiertes Versuchsbedingungen nicht.

Äthylencyanid-di-oxalsäuremethylester,  
 $(\text{CN})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOCH}_3$   
 $(\text{CN})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{COOCH}_3$

Bei der Einwirkung von Oxalsäuremethylester auf Äthylencyanid konnte nur das oben angegebene Di-oxalesterderivat erhalten werden, am besten nach folgenden Verfahren: 5.9 g Oxalsäuremethylester

ester wurden in ätherischer Suspension mit 2.7 g frisch vorbereitetem Natriummethylat in Reaktion gebracht und nach einigem Stehen noch einmal mit 2.7 g Natriummethylat versetzt. Gießt man nun unter Kühlung eine Lösung hinzu, die man aus nochmals 5.9 g Oxalsäuremethylester, möglichst wenig Äther und 4.0 g Äthylencyanid bereitet hat, so erfolgt nach einiger Zeit die Ausscheidung des gelb gefärbten, nicht sehr hygroskopischen Natriumsalzes. Durch Ansäuern erhält man daraus eine Substanz, die aus Alkohol in gelblich gefärbten, stark glänzenden, sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 185° kristallisiert. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaktion und fluoresciert nicht. In Natronlauge löst sich der Körper erst beim Erwärmen mit gelber Farbe, beim Kochen dieser Lösung entweicht Ammoniak.

0.2865 g Sbst.: 0.5016 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1042 g Sbst.: 10.8 ccm N (24°, 733 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 47.6, H 3.2, N 11.1.

Gef. » 47.7, » 3.4, » 11.4.

Eine Kupferverbindung kann man darstellen, indem man methylalkoholische Lösungen dieses Esters und von Kupferacetat zusammengibt. Die Ausscheidung des gelbgrünen Kupfersalzes erfolgt langsam. Die mikroskopisch kleinen Nadelchen sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Zusammenreiben mit etwas Eisenchloridlösung trat keine intensive Färbung auf. Die Substanz wurde zur Reinigung mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

0.1643 g Sbst.: 0.2543 g CO<sub>2</sub>, 0.0440 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 14.0 ccm N (25°, 736 mm). — 0.3640 g Sbst.: 0.0494 g Cu<sub>2</sub>S.

(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Ber. C 24.4, H 2.5, N 9.9, Cu 11.1.

Gef. » 42.2, » 2.9, » 10.0, » 10.8.

Ob der Ester als Keto- oder Enolform anzusprechen ist, kann nach den kurzen obigen Daten nicht entschieden werden. Der Mangel einer Eisenchlorid-Reaktion spricht für die erstere, die leichte Überführbarkeit in ein Kupfersalz für die letztere Annahme. Eine weitere Untersuchung wird nötig sein, um diese Frage zu lösen.