

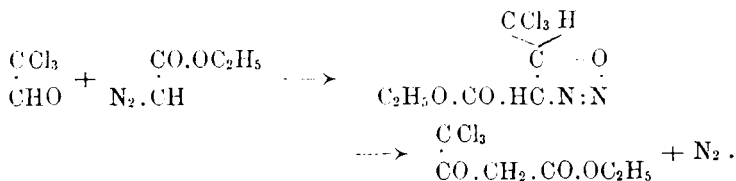
377. Fritz Schlotterbeck: Synthese von β -Ketonensäureestern mittels Diazoessigester. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand habe ich dargelegt, daß bei der Einwirkung von negativ substituierten Aldehyden auf Diazoessigester β -Ketonensäureester entstehen und die Bildung von γ -Trichloracetessigester aus Chloral als Beispiel angeführt. Ich habe nunmehr meine Untersuchungen auf eine Anzahl anderer negativ substituierter Aldehyde ausgedehnt, dadurch die Allgemeingültigkeit der »Ketonestersynthese« mittels Diazoessigester für diese bewiesen und gefunden, daß meine Annahme einer intermediären Furodiazolbildung das merkwürdige Verhalten des Diazoessigesters gegenüber den nicht substituierten Aldehyden erklärt.

Nimmt man ein solches Zwischenprodukt an, so verläuft die Reaktion nach dem Schema:



Es ist sehr plausibel, daß das Carbäthoxyl eine sterische Hinderung bedingt, insofern als das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe in diesem Falle bedeutend schwerer wandert, als in dem nicht substituierten Furodiazolring, wie er durch die Anlagerung des Diazomethans an Aldehyde entstanden ist. Und ein einigermaßen glatter Verlauf der Reaktion wird erst dann zu erwarten sein, wenn dieses Wasserstoffatom durch eine benachbarte negative Gruppe eine gewisse Labilität erreicht, die es befähigt, die sterische Hinderung zu überwinden.

War diese Schlußfolgerung richtig, so mußte die Ketonestersynthese auch bei der Kondensation von Diazoessigester mit einem Aldehyd eintreten, der eine andere negative Gruppe als Halogen im Molekül enthält. In Betracht kam nur die Nitrogruppe, da, abgesehen vom Halogen, alle anderen negativierenden Gruppen mit aliphatischen Diazoverbindungen lebhaft reagieren.

Meine Wahl fiel auf den *p*-Nitrobenzaldehyd, der den Vorzug besitzt, in dem bereits bekannten *p*-Nitrobenzoylessigester ein gut

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3000 [1907].

krystallisierendes Reaktionsprodukt zu liefern. Daß die Reaktion so glatt verlaufen würde, wie beim Chloral, war nicht zu erwarten, weil der Diazoessigester auch auf den Benzolkern einwirken mußte, und weil auch die Nitrogruppe¹⁾ sich aliphatischen Diazoverbindungen gegenüber nicht passiv verhält.

Daß diese Befürchtungen nicht unbegründet waren, zeigte der Versuch. Das Reaktionsprodukt aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Diazoessigester stellte einen hellgelben, honigartigen Sirup dar, aus dem der *p*-Nitrobenzoylessigester erst mit Hilfe eines komplizierten Reinigungsverfahrens krystallinisch erhalten werden konnte.

War die Ausbeute auch nicht so gut, wie z. B. beim Chloral, was nach den oben angeführten Komplikationen vorauszusehen war, so bildet die Gewinnung des Esters in immerhin erheblicher Ausbeute eine weitere Stütze für meine Anschauung über den Vorgang bei der »Ketonestersynthese«.

Und die in die Lehrbücher übergegangene Angabe, daß allgemein β -Ketonsäureester aus Aldehyden mit Diazoessigester darstellbar seien, ist dahin zu modifizieren, daß diese Angabe nur für negativ substituierte Aldehyde Geltung hat.

Berücksichtigt man dabei, daß der Phenylrest gleichfalls negativierende Eigenschaften besitzt, so erklärt sich auch die Bildung von Benzoylessigester aus Benzaldehyd.

Es sei noch betont, daß für die Bildung von β -Ketonsäureestern aus nicht negativ substituierten Aldehyden kein Anhaltspunkt vorliegt. Das Reaktionsgemisch gibt zwar mit Eisenchlorid die charakteristische Rotfärbung; diese tritt aber auch ein, wenn Diazoessigester für sich unter den gleichen Bedingungen erhitzt wird.

Nach der Synthese des γ -Trichloracetessigesters unternahm ich dann diejenige des γ -Dichloracetessigesters und die des γ -Monochloracetessigesters. Es kam mir dabei nicht allein darauf an, die Allgemeingültigkeit der Methode zu erproben, sondern es schien mir auch von Interesse, meine Produkte mit den durch direkte Chlorierung von Acetessigester erhaltenen zu vergleichen, nachdem Hantzsch²⁾ gefunden hat, daß der Eintritt des Chlors zunächst stets in der α -Stellung stattfindet.

Meine Resultate machen es denn auch sehr unwahrscheinlich, daß die von Genvresse³⁾ durch direktes Chlorieren erhaltenen Chloracetessigester reine γ -Chloracetessigester waren, weil ihre physikalischen Konstanten mit denjenigen der von mir synthetisch darge-

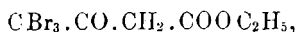
¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte **33**, 627 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. **278**, 62.

³⁾ Ann. chim. phys. [6] **24**, 77.

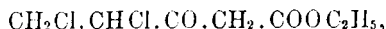
stellten γ -Chloracetessigester nicht übereinstimmen. Vielmehr ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die γ -Chloracetessigester zum ersten Mal in reinem Zustand vorliegen.

Als weiteres Halogensubstitutionsprodukt gewann ich aus Bromal den γ -Tribromacetessigester,



der auf anderem Wege wohl auch nicht zu erhalten sein wird.

Aus 1.2-Dichlorpropionaldehyd stellte ich den bisher unbekanntem 1.2-Dichlorpropionylessigester,



dar.

Von ihm gilt das Gleiche, was ich beim Methyl-1.2-dichlor-äthylketon¹⁾ ausgeführt habe. Durch Herausnahme des Halogens gelangt man, wie ich mich durch einen Vorversuch überzeigte, zu einer ungesättigten Säure, die vermutlich eine Vinylketocarbonsäure ist und als solche großes Interesse beansprucht. Ob es gelingt, Dioxycetocarbonsäuren darzustellen, ist zweifelhaft; sicher aber wird man von diesen Dihalogenverbindungen aus die Dioxycetone in größerem Maßstabe erhalten können.

Aus Butylchloral gewann ich dann ferner noch den γ, γ, δ -Trichlorbutyrylessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die vorliegende Synthese sich vermutlich wesentlich erweitern lassen wird, wenn man an Stelle des Diazoessigesters den Diazopropionsäureester resp. das Diazoacetophenon verwendet.

Experimentelles.

Der bei den nachfolgenden Versuchen verwandte Diazoessigester wurde dargestellt nach der Methode von Curtius²⁾ aus salzsaurem Glykokoll, und dieses nach der von Klages³⁾ ausgearbeiteten Vorschrift aus Methylenamino-acetonitril.

Die Kondensation von Aldehyd und Diazoessigester wird am besten in der Weise bewirkt, daß man die beiden Substanzen vermischt und die Stickstoffabgabe durch Wärmezufuhr konstant erhält.

Auf die Reinheit der Aldehyde ist besonderes Gewicht zu legen. Ich habe verschiedene Mißerfolge erzielt, weil ich bei einzelnen zunächst nicht in der Lage war, sie wirklich rein in Reaktion zu bringen. Man erhält dann Zersetzungs-, Polymerisations- und unbeabsichtigte

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. **38**, 24. ³⁾ Diese Berichte **36**, 1506 [1903].

Kondensationserscheinungen, welche die Gewinnung des Ketonsäureesters ausschließen.

Ebensowenig wie bei den Halogenketonen und wahrscheinlich aus demselben Grunde gelang es mir, einheitliche Hydrazinderivate der halogenhaltigen Ketonsäureester zu erhalten. Auch schlug der Versuch fehl, die Knoevenagelsche ¹⁾ Aldehydkondensation zu bewirken. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, daß das basische Kondensationsmittel (Piperidin) sich an die Halogengruppe anlagert und dadurch unwirksam wird.

γ -Trichlor-acetessigester, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2 \text{H}_5$.

Die Methode der Darstellung habe ich bereits früher beschrieben ²⁾. Ich habe damals angenommen, daß der γ -Trichloracetessigester bereits bekannt sei.

Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der Ester in dem durch Kondensation von Chloral und Diazoessigester gewonnenen Präparat zum ersten Male rein vorliegt. Auf jeden Fall ist seine Konstitution zum ersten Male durch die Synthese erwiesen. Die bisherigen Angaben in der Literatur beziehen sich auf ein Produkt, das durch Chlorieren des Acetessigesters und nachherige fraktionierte Destillation gewonnen wurde. Es ist möglich, daß Mewes ³⁾ den Ester rein unter Händen hatte, da seine Analyse gut stimmende Werte zeigt und auch der Sdp. 223—225° (ohne Angabe des Barometerstandes) sich nicht wesentlich von dem von mir gefundenen unterscheidet. Er selbst aber schließt aus dem Verhalten seines Trichloracetessigesters gegen Natriumalkoholat, daß das Chlor an verschiedenen Kohlenstoffatomen verteilt sitzt, und gibt ihm die Formel $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CCl} \cdot \text{COO C}_2 \text{H}_5$.

Genvresse ⁴⁾, der den Siedepunkt des γ -Trichloracetessigesters bei 217—219° unter 755 mm Druck angibt, hat sicher kein reines Produkt unter den Händen gehabt. Er erblickt einen Konstitutionsbeweis für dasselbe darin, daß es ihm gelang, durch Erhitzen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser γ -Trichloraceton zu erhalten. Dieses Trichloraceton siedete aber bei 180—182° unter 758 mm Druck, während der Siedepunkt des von mir synthetisch dargestellten γ -Trichloracetons unter 764 mm Druck bei 149° liegt. Wahrscheinlich hat er als Spaltprodukt im wesentlichen 1.3.3-Trichloraceton erhalten, dessen Siedepunkt zu 172° angegeben wird, und seinem Trichloracetessigester kommt deshalb auch die Formel zu: $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COO C}_2 \text{H}_5$.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 730 [1898].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3000 [1907].

³⁾ Ann. d. Chem. **245**, 70.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [6] **24**, 77.

γ -Dichlor-acetessigester, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der für die Synthese dieses Esters benötigte Dichloracetaldehyd wurde aus dem Dichloracetal nach der Methode von Wohl¹⁾, und dieses durch Chlorieren von Alkohol nach Fritsch²⁾ dargestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß bei der Behandlung des Rohacetals mit Marmor alle Salzsäure entfernt wird. Ferner muß man den durch Zersetzung des Acetals gewonnenen Rohaldehyd mindestens zweimal über wasserfreiem Kupfersulfat destillieren, um ihn ganz frei von Wasser zu erhalten.

9 g des auf diese Weise frisch dargestellten γ -Dichloracetaldehyds, der unter 760 mm Druck zwischen 88° und 90° übergegangen war, wurden mit der äquimolekularen Menge Diazoessigester vermischt. Sofort begann eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die Masse erwärmte sich, so daß zeitweise gekühlt werden mußte. Nachdem das Reaktionsgemisch noch etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war es dickflüssig und die Gasentwicklung träge geworden. Durch Wärmezufuhr ließ sich letztere wieder beleben, bis sie nach einigen Stunden ganz aufhörte und damit das Ende der Reaktion anzeigte. Beim Fraktionieren unter 13 mm Druck ging eine geringe Menge Vorlauf zwischen 40 und 60° über, dann stieg das Thermometer rasch auf etwa 110°. Von diesem Punkt an begann wieder ein öliges Destillat abzutropfen, während das Thermometer langsam bis auf 125° stieg. Beim nochmaligen Fraktionieren unter 14 mm Druck ging fast die ganze Menge konstant bei 120—121° über. Da jedesmal eine ziemliche Menge eines schwarzen Rückstandes im Fraktionskolben verblieb, so ist anzunehmen, daß trotz des verminderten Druckes teilweise Zersetzung eingetreten ist. Die Ausbeute entspricht der beim γ -Trichloracetessigester erhaltenen. Der Ester siedet unter 760 mm Druck bei 229° unter starker Zersetzung und Schwärzung, während weiße Dämpfe das Destillat begleiten.

0.1920 g Sbst.: 0.2756 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. Cl 35.6. Gef. Cl 35.5.

Vom γ -Dichloracetessigester ist mit Sicherheit anzunehmen, daß er zum ersten Male rein vorliegt.

Genyresse³⁾ glaubte, ihn erhalten zu haben durch weitere Chlorierung von γ -Chloracetessigester. Da er aber, wie ich weiter unten ausführen werde, nach den Untersuchungen von Hantzsch⁴⁾ auch keinen γ -Chloracetessigester unter den Händen hatte, ist es ausgeschlossen, daß er daraus den γ -Dichloracetessigester hat herstellen können. Der Siedepunkt seines Esters liegt unter einem Druck von 761 mm bei 203—205°, also erheblich niedriger, als ich ihn gefunden habe.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 212 [1907]. ²⁾ Ann. d. Chem. **279**, 300.

³⁾ Ann. chim. phys. [6] **24**, 68.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **278**, 63.

γ -Chlor-acetessigester, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der Chloracetaldehyd, von dem ausgehend ich den γ -Chloracetessigester gewann, wurde dargestellt nach einer Angabe von Natterer ¹⁾ aus dem Chloracetal und dieses nach einer Vorschrift von Fritsch ²⁾. Bezüglich seiner Reinheit gilt das beim Dichloracetaldehyd Gesagte. Ich will hier nur hervorheben, daß seine Darstellung über das kristallinische Polymere führen muß, und daß bei der trocknen Destillation des letzteren die Aldehyddämpfe über wasserfreies Kupfersulfat zu leiten sind.

6.5 g eines so dargestellten und unter 757 mm Druck bei 84.5–85° übergegangen, absolut reinen Chloracetaldehyds wurden mit 10 g Diazoessigester in der früher beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Das dabei resultierende intensiv gelb gefärbte Öl wurde unter einem Druck von 0.5 mm der fraktionierten Destillation unterworfen. Außer einem geringen Vorlauf, der aus unverändertem Chloracetaldehyd bestand, tropfte bei 80° (Glycerinbad 100–110°) ein gelbes schwerflüssiges Öl ab, während im Kolben eine ziemliche Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurückblieb. Augenscheinlich hatte sich das Reaktionsprodukt trotz des niedrigen Druckes erheblich zersetzt. Das erhaltene Öl besaß einen schwachen, unbestimmten Geruch und wurde durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensiv rot gefärbt. Da das Produkt nach Aussehen und Eigenschaften nicht gut der erwartete γ -Chloracetessigester sein konnte, andererseits die Eisenchloridreaktion in so ausgesprochener Weise zeigte, war zu vermuten, daß es ein Polymeres des γ -Chloracetessigesters darstellte. Und in der Tat ließ sich unter einem Druck von 756 mm allerdings unter starker Zersetzung eine bei 220° übergehende farblose Flüssigkeit, die monomolekulare Form des γ -Chloracetessigesters, gewinnen.

Um eine weitergehende Zersetzung zu vermeiden, habe ich dann die Gesamtmenge bei 14 mm Druck fraktioniert; dabei trat zwar immer noch eine ziemlich erhebliche Zersetzung ein, der größte Teil des Produktes ging aber bei 115° konstant über. Das Destillat war wiederum gelb gefärbt, unterschied sich aber von dem ursprünglich gewonnenen Öl durch seine Leichtflüssigkeit. Um ein ganz reines Produkt zu gewinnen, wurde nochmals bei 0.8 mm Druck fraktioniert. Diesmal tropfte fast die ganze Menge bei 95° farblos ab, wurde jedoch in der Vorlage sofort wieder gelb. Die Analyse zeigt, daß die erhaltene Flüssigkeit aus reinem γ -Chloracetessigester besteht, und die Molekulargewichtsbestimmung, die nach längerem Stehen des Esters unternommen wurde, beweist, daß trotz der Gelbfärbung ein monomolekulares Produkt vorliegt.

Dieser γ -Chloracetessigester riecht schwach obstartig, ähnlich dem Acetessigester, und etwas süßlich wie die anderen γ -Chloracetessigester, aber nicht im mindesten stechend.

¹⁾ Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissenschaften, Wien 58, 1882.

²⁾ Ann. d. Chem. 279, 300.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3362 g in 20 g Benzol drückten den Erstarrungspunkt um 0.52° herunter.

$C_6H_9O_3Cl$. Ber. M 164.5. Gef. M 158.4.

0.216 g Sbst.: 0.3435 g CO_2 , 0.1989 g H_2O . — 0.2416 g Sbst.: 0.2070 g AgCl.

$C_6H_9O_3Cl$. Ber. C 43.6, H 5.4, Cl 21.5.

Gef. » 43.4, » 5.6, » 21.2.

Während es gelingt, durch direkte Bromierung einen γ -Bromacetessigester zu erhalten, ist der γ -Chloracetessigester durch Chlorierung nicht zu gewinnen. Haller und Held¹⁾ und später Genvresse²⁾ glaubten ihn erhalten zu haben. Erstere gründeten sogar eine Synthese der Citronensäure auf seine Existenz. Hantzsch³⁾, der sich in Gemeinschaft mit einigen Schülern auf das genaueste dem Studium der Frage nach dem Eintrittsort des Chlors in das Molekül des Acetessigesters widmete und auch die Vorschriften von Haller und Held nacharbeitete, gelang es jedoch mit Hilfe der Amidothiazol-Synthesen einwandfrei nachzuweisen, daß durch direktes Chlorieren niemals γ -Chloracetessigester entsteht, sondern stets α -Chloracetessigester. Tatsächlich liegt der Siedepunkt meines Produktes um ca. 30° höher als der des Chlorkörpers von Genvresse.

In neuerer Zeit hat dann Lespieau⁴⁾ durch Oxydation von $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.COOC_2H_5$ einen γ -Chloracetessigester dargestellt. Doch scheint auch er kein einheitliches Produkt unter den Händen gehabt zu haben, da er den Siedepunkt seines Esters zu 205° angibt und ihn als Flüssigkeit von stechendem Geruch beschreibt.

γ -Tribrom-acetessigester, $CBr_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$.

17 g Bromal wurden mit 7 g Diazoessigester in der beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Es resultierte ein dickes braunes Öl, das bei 20 mm fraktioniert destilliert wurde. Zwischen 60 und 70° tropften etwa 4 g einer stechend riechenden, gelben Flüssigkeit ab, dann stieg das Thermometer rasch und zwischen 164 und 167° ging die Hauptmenge als schweres, schwach gelb gefärbtes Öl über, während deutlich eine fortschreitende Zersetzung zu bemerken war. Im Kolben blieb denn auch eine erhebliche Menge einer dunkelbraunen Schmiere zurück. Unter 14 mm Druck ging das Öl bei 158° farblos über; es bekam jedoch in der Vorlage nach und nach einen Stich ins Gelbliche. Die Ausbeute betrug 9 g, wird sich jedoch wesentlich verbessern lassen, wenn man die Reaktionstemperatur nicht über 70° gehen läßt — bei diesem Versuch war sie bis 100° gesteigert — und wenn man die fraktionierte Destillation unter einem bedeutend niedrigeren Druck vornimmt.

0.2130 g Sbst.: 0.1559 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

$C_6H_7O_3Br_3$. Ber. C 19.6, H 1.9.

Gef. » 19.9, » 2.0.

¹⁾ Compt. rend. **104**, 1627.

²⁾ Ann. chim. phys. **24**, 51.

³⁾ Ann. d. Chem. **278**, 62.

⁴⁾ Compt. rend. **138**, 421.

γ, δ -Dichlor-propionyl-essigester, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der α, β -Dichlorpropionaldehyd war dargestellt worden aus Acrolein und Chlor, wie ich es beim Methyl-1.2-dichloräthylketon¹⁾ beschrieben habe.

10 g des ganz reinen Aldehyds wurden mit 10 g (etwas mehr als der berechneten Menge) Diazoessigester in Reaktion gebracht. Beim Fraktionieren des Kondensationsproduktes unter 0.2 mm Druck ging von 25—38° eine geringe Menge Vorlauf über. Bei 38° blieb die Temperatur konstant, während eine klare Flüssigkeit übertropfte, die sich jedoch nach und nach gelb färbte. Die anfangs wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit gibt in Alkohol gelöst intensiv die Rotfärbung mit Eisenchlorid. Der Geruch ist fade, etwas süßlich und in der Verdünnung unangenehm.

0.2030 g Sbst.: 0.2733 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.33. Gef. Cl 33.29.

γ, γ, δ -Trichlorbutyryl-essigester,
 $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CCl}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$.

20 g Butylchloral wurden mit 16 g Diazoessigester kondensiert. Der Reaktionsverlauf war der gewöhnliche. Beim Fraktionieren unter 30 mm Druck ging bei 78° eine geringe Menge Vorlauf über, der zum größten Teil aus unbrauchtem Diazoessigester bestand. Die Hauptmenge ging bei 160° konstant über, während sich die Masse im Kolben ziemlich zersetzte und eine erhebliche Menge einer dunklen Schmiere zurückließ. Beim nochmaligen Fraktionieren unter 20 mm Druck tropfte der γ, γ, δ -Trichlorbutyrylessigester bei 149° als ziemlich bewegliche, schwach gelbe Flüssigkeit ab, die einen süßlichen, an den γ -Trichloracetessigester erinnernden Geruch besitzt. Ausbeute 20 g oder 71% der theoretisch möglichen Menge.

0.1850 g Sbst.: 0.2494 g CO_2 , 0.0699 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_3$. Ber. C 36.71, H 4.20.

Gef. » 36.78, » 4.22.

p-Nitrobenzoyl-essigester, $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Wie ich eingangs erwähnte, standen der Gewinnung dieses Esters besondere Schwierigkeiten entgegen. Die Reaktion zwischen dem *p*-Nitrobenzaldehyd und dem Diazoessigester ließ sich nie so leiten, daß nicht wesentliche Mengen von Nebenprodukten entstanden, die infolge ihres öligen Charakters eine krystallinische Abscheidung des Esters verhinderten. Nach langen, vergeblichen Versuchen fand ich dann im Baryt ein Mittel, das mir gestattete, den Ester von den begleitenden Ölen zu trennen.

2 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 2 g Diazoessigester (Überschuß) vermischt und so lange auf einer Temperatur von 60—80° gehalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Das Reaktionsgemisch verwandelte sich

¹⁾ cf. vorhergehende Abhandlung, S. 2564.

dabei in ein gelbes, dickflüssiges Öl, das mit ziemlich viel Äther aufgenommen wurde. Da der Diazoessigester mit Ätherdämpfen flüchtig ist, wurde der Äther verdunstet, um etwa überschüssig vorhandenen zu entfernen. Der Rückstand wurde wieder in Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Baryt geschüttelt. Dabei scheidet sich eine Bariumverbindung in Gestalt eines braunefärbten Niederschlages ab, während im Äther ein rotes Öl zurückbleibt. Diese Bariumverbindung wird zur Reinigung mehrmals mit Äther ausgezogen; trotzdem bleibt dem nach dem Trocknen braunen Pulver eine rötliche Substanz beigemengt, die ich nicht von ihm trennen konnte. Um die Bariumverbindung wieder zu zersetzen, suspendierte ich sie in Äther, gab tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu und schüttelte jedesmal kräftig mit dem Äther durch. Nach dem Abdestillieren des größeren Teils des Äthers wurde der Rest der spontanen Verdunstung ausgesetzt. Dabei schieden sich gelbe Nadeln ab, die noch mit einer geringen Menge Öl überzogen waren. Durch vorsichtiges Auswaschen mit geringen Quantitäten verdünnten Alkohols ließ sich dasselbe größtenteils entfernen. Hierauf wurde aus wenig warmem, verdünntem Alkohol umkristallisiert und der sich dabei abscheidende Kristallbrei scharf abgesaugt. Ausbeute 1.2 g. Nach dem nochmaligen Umkristallisieren aus 1 Teil Benzol und 2 Teilen Ligroin (Sdp. 60—80°) erhielt ich derbe, hellgelbe Nadeln, die in Aussehen, Eigenschaften und Schmp. 76° mit dem von W. H. Perkin jun. und Bellmot¹⁾ aus Phenylpropionsäure dargestellten *p*-Nitrobenzoylessigester identisch sind. Die Zusammensetzung wurde überdies durch die Analyse bestätigt.

0.0959 g Sbst.: 0.2049 g CO₂, 0.0419 g H₂O. — 0.1883 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₁H₁₁O₅N. Ber. C 55.7, H 4.6, N 5.90.
Gef. » 55.9, » 4.7, » 5.93.

378. Eug. Bamberger und A. Fodor: Über *o*-Nitrosobenzaldehyd.

[15. Mitteilung von E. Bamberger über Anthranil²⁾.]

(Eingegangen am 18. Juni 1909.)

Ich sagte kürzlich in der 12. Mitteilung über Anthranil (diese Berichte **42**, 1683 [1909]; s. a. 1671): »Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint der *o*-Nitrosobenzaldehyd selbst ein äußerst veränderlicher (vielleicht gar nicht isolierbarer) Stoff zu sein.« Diese Prognose hat sich zum Teil als Irrtum erwiesen; der lang von mir gesuchte Aldehyd *ist* existenzfähig; er entsteht, wie ich vermutete (l. c. 1683), bei Zersetzung des nitrosierten *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Mineral-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **49**, 446.

²⁾ Die 14. Mitteilung, diese Berichte **42**, 1723 [1909].