

Bei 10—12-stündigem Durchschütteln des technischen Produktes mit der 5-fachen Menge 40-proz. Bisulfidlösung ließen sich meist etwa 20 % als Reinindol aus dem technischen Produkt in sehr reiner, kristallisierter Beschaffenheit abscheiden. Bei Wiederholung des Verfahrens mit den flüssig gebliebenen Anteilen wurden weitere Mengen des Reinproduktes gewonnen.

Mit der Auffindung des Indols im Steinkohlenteer ist die Gruppe der den Pyrrolkern enthaltenden Teerbestandteile vervollständigt und offenbar abgeschlossen. Pyrrol, Indol, Carbazol bilden eine Reihe, welche sich in mehr als einer Beziehung als vollkommenes Analogon der Reihe des Cyclopentadiens, Indens, Fluorens erweist. Ersetzt man die Methylen- oder Imidogruppe dieser Verbindungen durch Sauerstoff und Schwefel, so gelangt man bekanntlich zu zwei weiteren Gruppen von Teerbestandteilen, der Cumaron- und Thiophenreihe. Beide sind noch unvollständig: In der Cumarongruppe ist das Furan, in der Thiophengruppe sind Thionaphthen und Biphenylensulfid als Bestandteile des Teers noch nachzuweisen.

Daß auch diese Verbindungen sich im Steinkohlenteer finden werden, darüber kann für den Kundigen kaum ein Zweifel herrschen, aber auch hier werden wie beim Indol die Wege, die zur Isolierung dieser Körper führen, schwerlich diejenigen sein, welche seit langem zur Gewinnung reiner Bestandteile des Teers üblich sind; vielmehr wird es auch hier erforderlich werden, Methoden der Abscheidung zu finden, welche auf ganz neuen Bahnen die Auflösung des im Steinkohlenteer vorliegenden komplizierten Gemisches bewirken.

Hr. Dr. A. Dombrowsky hat mich bei dieser Arbeit in dankenswerter und erfolgreicher Weise unterstützt.

#### 545. Wilhelm Wislicenus: Über Ester-Kondensationen mit Chlor-essigester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1910.)

Chloressigester kann bei Ester-Kondensationen sowohl die Rolle der Ester-Komponente, wie auch die der Methen-Komponente<sup>1)</sup> übernehmen, ohne daß durch das als Kondensationsmittel benutzte Natriumäthylat das Chlor in wesentlichem Betrage herausgenommen wird. So läßt sich aus Oxalester und Chloressigester der Monochlor-oxal-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 43, 1824 [1910].

essigester, mit Ameisensäureester in analoger Weise der Formylmonochlor-essigester darstellen, und endlich lassen sich zwei Moleküle Chloressigester zu dem bisher noch nicht beschriebenen  $\alpha, \gamma$ -Dichlor-acetessigester kondensieren. Mit dem Monobrom-essigester lassen sich dagegen diese Kondensationen nicht durchführen, wie Frl. v. Wrangell gefunden hat. Eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung z. B. führt diese Verbindung schon in der Kälte fast sofort in Kaliumbromid und Äthylglykolsäureester,  $C_2H_5.O.CH_2.COOC_2H_5$ , über.

Chlor-oxalessigester,  $COOC_2H_5.CO.CHCl.COOC_2H_5$ .

Diese Verbindung ist zuerst im Laborirum von A. Hantzsch von Roubleff<sup>1)</sup> aus Oxalessigester und Sulfurylchlorid dargestellt worden. Eine genauere Beschreibung hat dann später A. Peratoner<sup>2)</sup> gegeben. Nach ihm ist der Chloroxalessigester ein Öl, das unter 120 mm Druck bei 160—170° siedet und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Oxalsäure und Chloressigsäure gespalten wird. Man kann den Chloroxalessigester nun auch nach folgendem Verfahren erhalten. Trocknes Natriumäthylat wird mit absolutem Äther und Oxalester in molekularer Menge übergossen. Nachdem es sich gelöst hat, wird in der Kälte die berechnete Menge Chloressigester portionenweise hinzugegeben. Am folgenden Tag wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert, wobei sich ein Teil des Esters als gelbliches Öl ausscheidet, und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit geglühtem Magnesiumsulfat gut getrocknet und hinterläßt beim Verdunsten den Chlor-oxalessigester als Öl. Er wird bei vermindertem Druck wiederholt fraktioniert. Schließlich siedet er bei 150—152° und 56 mm und bildet ein fast farbloses Öl von scharfem Geruch.

0.1340 g Sbst.: 0.2138 g  $CO_2$ , 0.0624 g  $H_2O$ . — 0.2039 g Sbst.: 0.1306 g AgCl. — 0.1850 g Sbst.: 0.1178 g AgCl.

$C_8H_{11}O_5Cl$ . Ber. C 43.1, H 5.0, Cl 15.9.

Gef. » 43.5, » 5.2, » 15.8, 15.9.

Bei 240° spaltet der Ester etwa die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd ab, während sonst die Oxalessigester-Derivate einer ziemlich glatten Kohlenoxydspaltung unterliegen. Die alkoholische Lösung gibt eine intensiv rote Eisenchloridreaktion.

Kupferacetat fällt ein lebhaft grünes Kupfersalz aus, dessen Krystalle im Exsiccator unter Änderung der Farbe in ein stumpfes Bläulichgrün verwittern. An der Luft tritt unter Gewichtszunahme die erste lebhafteste Farbe wieder auf.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 259, 267 [1890]. <sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 22, II, 37 [1892].

Das Salz enthält also offenbar Krystallwasser. Durch Ammoniak wird aus dem Chloroxalessigester Oxamid abgespalten. Auch Phenylhydrazin reagiert zum Teil in ähnlicher Weise. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Da die Ausbeute nur etwa 28% der Theorie betrug, wurde auch die alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung<sup>1)</sup> zur Kondensation benutzt. Dabei scheidet sich die Kaliumverbindung des Chloroxalessigesters als harzige Masse an den Gefäßwandungen ab. Eine wesentlich größere Ausbeute konnte aber nicht erzielt werden.

Formyl-chlor-essigester,  $\text{CHO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Wenn man zu der eben erwähnten Lösung von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther ein Gemisch molekularer Mengen von Ameisensäureester und Chloressigester unter guter Kühlung und ständigem Umrühren hinzugibt, so bildet sich sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der schließlich der ganzen Reaktionsmasse eine breiähnliche Konsistenz verleiht. Nach 12 Stunden wird filtriert. Die feste Verbindung ist die Kaliumverbindung des Formyl-chloressigesters, mit einer kleinen Menge von Chlorkalium verunreinigt. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrote Lösung. Auf Säurezusatz scheidet sich ein Öl ab, das in Wasser etwas löslich ist und durch wiederholtes Ausäthern gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie. Es gibt eine intensiv violette Eisenchloridreaktion. Wenn man es wiederholt im Vakuum destilliert, so erhält man es ganz farblos. In diesem Zustand erstarrt es nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse, die aus wenig Benzol, worin sie leicht löslich ist, in farblosen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 88—90°, ist aber nicht scharf. Der Geruch ist stechend scharf.

0.1909 g Sbst.: 0.2810 g  $\text{CO}_2$ , 0.0834 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2868 g Sbst.: 0.2725 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. C 39.9, H 4.7, Cl 23.6.

Gef. » 40.1, » 4.9, » 23.7.

Der feste Formyl-chloressigester ist in Alkohol und Äther äußerst leicht, in Petroläther schwer löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit Kupferacetat ein grünes Kupfersalz, mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache Rotviolettffärbung, nach dem Schmelzen der Krystalle tritt aber die violette Eisenchloridreaktion wieder intensiv auf. Offenbar liegt hier ein Desmotropiefall wie beim Formyl-phenylessigester vor, und die flüssige Form ist ein Enol:



<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **43**, 1826—1827 [1910].

Näher untersucht ist die Isomerie noch nicht.

Wenn man die kalte, wäßrige Lösung des zuerst erhaltenen Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid schüttelt, so scheidet sich das Benzoat,



aus, das aus wenig Alkohol in großen, farblosen Tafeln vom Schmp. 90—91° krystallisiert.

0.1486 g Sbst.: 0.3056 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.2168 g Sbst.: 0.1218 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 56.6, H 4.3, Cl 13.9.

Gef. » 56.1, » 4.4, » 13.9.

Aus dem Formyl-chloressigester kann man das von Will<sup>1)</sup> beschriebene Osazon des Oxy-brenztraubensäureesters,



leicht darstellen. Die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin im Überschuß einen gelblichen Niederschlag, der in wenigen Sekunden zuerst dunkelgrün wird und sich darauf zu einem roten Harz zusammenballt. Beim Anreiben mit wenig warmem Alkohol wird die Masse krystallinisch und kann dann aus Benzol umkrystallisiert werden. Die gelben Kryställchen zeigen den von Will angegebenen Schmp. 222—223°. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man die alkoholische Lösung des Formyl-chloressigesters mit der auf 3 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin in der Kälte zusammennischt. Die Lösung färbt sich gelb, dann rot und erstarrt in kurzer Zeit unter Selbsterwärmung zu einem Krystallbrei. Behandelt man diesen mit warmem Benzol, so löst er sich bis auf einen farblosen Rückstand auf. Der Rückstand ist Salmiak, aus der Benzollösung krystallisiert besonders leicht auf Zusatz von Petroläther das Hydrazon aus.

0.1588 g Sbst.: 0.3807 g CO<sub>2</sub>, 0.0853 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 26.6 ccm N (20.5°, 736 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 65.8, H 5.8, N 18.1.

Gef. » 65.4, » 6.0, » 18.0.

$\alpha, \gamma$ -Dichlor-acetessigester, CH<sub>2</sub>Cl.CO.CHCl.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Bei der Synthese dieser bisher noch nicht bekannten Verbindung kondensieren sich zwei Moleküle Chloressigester mit einander, indem das eine die Rolle der Ester-Komponente, das andere, wie in den oben angeführten Fällen, die der Methen-Komponente übernimmt.

Übrigens ist eine Kondensation zweier Chloressigester-Moleküle schon früher von Erlenbach<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Er benutzte als Kondensationsmittel metallisches Natrium in Äthersuspension. Er hat aber nicht den Dichlor-acetessigester, sondern dessen Umsetzungsprodukt mit Natriumäthylat,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 3833 [1891].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **269**, 14 [1892].

den »Äthoxyl-monochlor-acetessigester« erhalten. Vermutlich hat er in den niedrigen siedenden Fraktionen seines Reaktionsproduktes auch den  $\alpha, \gamma$ -Dichlor-acetessigester gehabt, ihn aber nicht rein darstellen können.

Wir verfahren bei der Isolierung dieser Substanz in folgender Weise: Frisch bereitetes, alkoholfreies Natriumäthylat wird in einer warmen Porzellanschale, die mit einer durchlocherten Gummihaut bedeckt ist, fein pulverisiert, mit absolutem Äther durchfeuchtet und dann unter Intensivkühlung mit einem Gemisch von Chloressigester und dem gleichen Volumen absoluten Äthers vermischt. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß auf 1 Mol. Natriumäthylat 2 Mol. Chloressigester treffen. Wenige Minuten nach dem Zusammengeben erstarrt die halbflüssige Mischung zu einem Krystallkuchen der neuen Natriumverbindung. Man läßt einige Stunden stehen, versetzt dann mit Eis und trennt die wäßrige von der ätherischen Schicht. Letztere enthält etwa  $\frac{1}{5}$  des angewendeten Chloressigesters in unverändertem Zustand. Die erstere gibt beim Ansäuern eine ölige Ausscheidung, die mit Äther aufgenommen wird und etwa 60 % des angewendeten Chloressigesters ausmacht. Durch fraktionierte Destillation ließ sich der  $\alpha, \gamma$ -Dichlor-acetessigester nur schwer von öligen Beimengungen befreien, die Destillate zeigten bei der Analyse meist einen etwas zu kleinen Chlorgehalt. Möglicherweise besteht die chlorärmere Beimengung aus dem Erlenbachschen Ester. Zur völligen Reinigung wurde der Umweg über das Kupfersalz,  $(\text{CH}_2\text{Cl.CO.CCl.COOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cu}$ , eingeschlagen. Zu diesem Zwecke löst man das Rohprodukt in der gleichen Menge Alkohol<sup>1)</sup> und läßt Kupferacetatlösung hinzufließen. Es scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, dessen Menge etwa die Hälfte der theoretischen beträgt. Es ist so gut wie rein. Man kann es in kleinen Portionen aus Benzol umkrystallisieren und erhält so mikroskopische grüne Nadeln, die bei  $149^\circ$  unter Zersetzung zu einer trüben, gelben Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0.1269 g Sbst.: 0.0223 g CuO, 0.1599 g AgCl. — 0.0965 g Sbst.: 0.1213 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_4\text{Cu}$ . Ber. Cu 13.9, Cl 30.9.  
Gef. » 14.1, » 31.2, 31.1.

Das reine Kupfersalz wurde mit der berechneten Menge zehnpromzentiger Salzsäure und Äther geschüttelt, bis es zersetzt war. Die Ätherlösung wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und hinterläßt beim Verdunsten den  $\alpha, \gamma$ -Dichlor-acetessigester in

<sup>1)</sup> Nachträglich wurde gefunden, daß die Ausbeute an Kupfersalz noch wesentlich besser wird, wenn man den Alkohol wegläßt und das Rohprodukt direkt mit wäßriger Kupferacetatlösung verreibt.

quantitativer Ausbeute als farbloses Öl, das in der Kälte erstarrt und einen scharfen, stechenden Geruch besitzt. Der Schmelzpunkt der möglichst gereinigten Substanz liegt bei 18–20°. Unter einem Druck von 15 mm siedet sie bei 118–120°.

0.2209 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.3032 g Sbst.: 0.4324 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 36.2, H 4.0, Cl 35.6.

Gef. » 35.7, » 3.8, » 35.3.

Der Ester zeigt eine kirschrote, intensive Eisenchloridreaktion. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die »Ketonspaltung«, indem er sich gleichzeitig mit brauner Farbe löst. Durch Ausäthern erhält man als Spaltungsprodukt ein braunes Öl, das durch Destillation gereinigt wurde. Es siedet bei 167–172° und erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, die bei 43° schmelzen. Der Geruch ist äußerst stechend, auf der Haut ruft die Substanz schmerzhaftige Entzündungen hervor. Durch alle diese Eigenschaften ist sie als das symm. Dichlor-aceton, CH<sub>2</sub>Cl.CO.CH<sub>2</sub>Cl, charakterisiert, welches als Spaltungsprodukt des α,γ-Dichlor-acetessig-esters zu erwarten war.

Bei den beschriebenen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. Emil Kleisinger und Dr. Alexander Ruthing in dankenswerter Weise unterstützt worden.

**546. J. Mouben und Th. Arendt: Über sekundäre Anthranilsäuren und den Übergang ihrer Nitrosoderivate in eine eigentümliche Klasse intensiv roter, wasserlöslicher Substanzen.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1910.)

Es ist vor einiger Zeit gezeigt worden, daß mit Hilfe der rauchenden Salzsäure durch Natriumnitrit eine Anzahl am Stickstoff alkylierter Anthranilsäuren und Anthranilsäureester im Kern nitrosiert werden können, indem die Nitrosogruppe in *para*-Stellung zum Stickstoff tritt.

Die zu prächtig grünen, schön krystallisierenden Verbindungen führende Reaktion gibt auch in solchen Fällen gute Resultate, wo eine Darstellung und Umlagerung des Nitrosamins nicht ausführbar ist.

Außer im Hinblick auf die Fischer-Heppsche Umlagerung waren die neu gewonnenen Nitrosoverbindungen von Interesse für uns