

zur Gewinnung des Saccharins im Grossen befasst habe; wenn ich mir die verschiedenen Arbeitsweisen habe patentiren lassen, so ist auch daraus mir kein Vorwurf zu machen.

Die von mir und List veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ haben die Frage über die Constitution der Sulfinate, die für mich vom höchsten Interesse war, endgültig entschieden.

Salbke-Westerhüsen an der Elbe, den 1. October 1887.

602. Wilhelm Wislicenus: Ueber einige Aldehydsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. October.)

Wie vor einiger Zeit²⁾ mitgetheilt wurde, lassen sich Keton-säureester durch die Einwirkung verschiedener Säureester auf Natrium³⁾ gewinnen. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Synthesen vor sich gehen, ist sehr verschieden je nach der Natur der Ausgangssubstanzen. Während z. B. der Oxalester sehr glatt auf die verschiedensten Ester wirkt, ist es trotz vieler Versuche noch nicht gelungen, Essigester mit Kohlensäureester oder Diäthylmalonsäureester zu vereinigen. Da diese Beobachtungen in einer später zu veröffentlichtenden Abhandlung zusammengefasst werden sollen, so sei Näheres bis dahin verschoben.

Dem Oxalester an Reactionsfähigkeit nahe steht der Ameisen-säurester. A. Piutti⁴⁾ hat die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch desselben mit Essigester studirt. Er hat dabei zwar nicht den erwarteten Formylessigester, sondern ein Condensationsproduct desselben, den Trimesinsäureester, erhalten. Mit dem gleichen Gegen-stande hatte ich mich beschäftigt und habe dabei einige auf die

¹⁾ Diese Berichte XX, 1596.

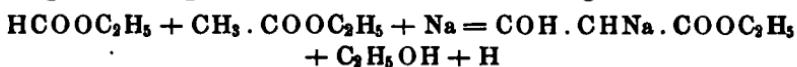
²⁾ Diese Berichte XIX, 3225; XX, 589.

³⁾ L. Claisen hat die auf der gleichen Reaction beruhende Synthese des Benzoylessigesters mit alkoholfreiem Natriumäthylat ausgeführt. Im Einverständniss mit Hrn. Dr. Claisen habe ich dasselbe beispielsweise auch zur Darstellung grösserer Mengen von Oxalessigester benutzt und vortheilhaft gefunden. Uebrigens gelingt die Synthese des Oxalessigesters auch ganz leicht in alkoholischer Lösung. Wenn man Natrium in Alkohol löst und die zu je 1 Molekül berechneten Mengen Oxalester und Essigester hinzufügt, so krystallisiert nach 24 Stunden Natriumoxalessigester aus.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 537.

Existenz des Formylessigesters bezügliche Beobachtungen gemacht, die hier kurz erwähnt werden sollen. Neuerdings habe ich die Versuche mit dem Ameisensäureester wieder aufgenommen.

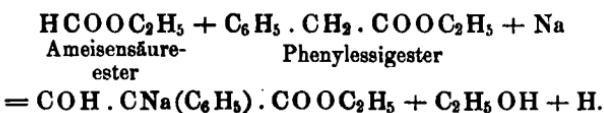
Wenn man Essigester und Ameisensäureester zu etwa gleichen Theilen gemischt langsam zu der doppelten Menge Aether tropfen lässt, unter welchem sich metallisches Natrium (im Mengenverhältniss von 1 Atom auf 1 Molekül Essigester) befindet, so scheidet sich unter Wasserstoffentwickelung eine gelbliche Masse ab, welche aus verschiedenartigen Natriumverbindungen besteht. Beim Zersetzen dieses festen Productes mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein helles Oel, welches in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaurote Färbung giebt, und mit Phenylhydrazin ganz in der Weise des Acetessigesters reagirt. Dies spricht dafür, dass hier der Formylessigester vorliegt, welcher sich nach der Gleichung



gebildet haben könnte. Es ist noch nicht gelungen, die Verbindung rein darzustellen. Schon im Exsiccator bilden sich grosse Mengen von Krystallen, die nichts anderes sind als der von Piutti schon beobachtete Trimesinsäureester vom Schmelzpunkt 133°. Man erhält dieselben auch bei dem Versuch, das Oel im Vacuum zu destilliren. Die Ausbeute an Trimesinsäureester ist bei dem angegebenen Verfahren eine günstigere als Piutti sie erreichte.

Diese Schwierigkeiten umgeht man, wenn man Aldehydsäureester von der Formel $\text{COH} \cdot \text{CHR} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zu gewinnen versucht. Eine weitere Condensation derselben kann auch nach der Piutti'schen Erklärung des Vorganges bei der Synthese des Trimesinsäureesters nicht stattfinden, da die Möglichkeit zur Wasserabspaltung fehlt. Es war mir früher gelungen, aus Oxalester und Phenylessigester den Phenylhexalessigester zu erhalten, in gleicher Weise reagiren die substituirten Essigester mit Ameisensäureester. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es leicht, Phenyl- und Methylformylessigester darzustellen.

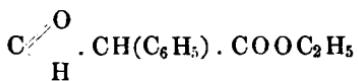
Die Natriumverbindung des ersten entsteht in der oben beschriebenen Weise nach der Gleichung:



Bequem ist auch folgende Methode:

Frischbereitetes trockenes Natriumäthylat wird gepulvert und in der dreifachen Menge absolutem Aether suspendirt. Zu dieser

Flüssigkeit giebt man ein Gemisch von Phenylessigester und Ameisensäureester im Verhältniss von je 1 Molekül auf 1 Molekül Natriumäthylat und lässt das Ganze mehrere Tage verschlossen stehen. Danach schüttelt man die gelbe nur wenig durch einen flockigen Niederschlag getrübte Lösung unter guter Eiskühlung mit Wasser. Die abgehobene ätherische Schicht enthält etwas unveränderten Phenylessigester; die wässrige Lösung wird in der Kälte angesäuert und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wird dann bis fast zum Verschwinden der sauren Reaction mit Soda gewaschen, filtrirt und im Vacuum von Aether befreit. Der gesammte Rückstand beträgt 70—75 pCt. vom angewandten Phenylessigester und besteht aus 2 Körpern, einem krystallinischen, von welchem unten die Rede sein wird, und einem ölichen. Letzterer wird abfiltrirt und im Vacuum der Destillation unterworfen. Er geht unter geringer Zersetzung zwischen 130 und 150° bei 20 mm Druck über und kann durch wiederholtes Fractioniren leicht vollkommen gereinigt werden. Verluste sind hierbei allerdings nicht zu vermeiden. Die reine Substanz siedet bei 144—145° unter 16 mm Druck und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, welche der erwarteten Formel



entspricht. Der Phenylformylessigester ist also isomer mit Benzoylessigester.

	Gefunden	Berechnet
C	68.70	68.75 pCt.
H	6.57	6.25 »

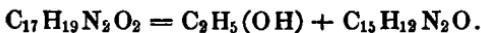
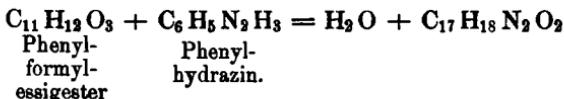
Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive blauviolette Färbung. Gegen Alkalien ist er sehr empfindlich. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfällt er in Phenylessigsäure und Ameisensäure. Die freie Säure darzustellen gelang nicht, da ganz verdünntes Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend wirkt. Ein alkaliunlösliches Oel, welches bei diesen Reactionen entsteht, konnte seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden. Die Silberverbindung zerfällt schon im Momente der Entstehung.

Wie zu erwarten, vereinigt sich der Phenylformylessigester leicht mit Phenylhydrazin. Wenn man die molecularen Mengen der beiden Substanzen mischt, so erhitzt sich die Masse und trübt sich dann plötzlich unter Wasserabscheidung; genau so, wie die Reaction beim Acetessigester erscheint. Erhitzt man dann einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, welche durch Waschen mit Aether und Umkristallisiren aus Alkohol

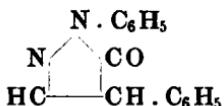
vollkommen rein in Gestalt kleiner blättriger Krystalle erhalten werden kann. Dieselben schmelzen bei 195—196° und sind nach der Formel C₁₅H₁₂N₂O zusammengesetzt.

	Gefunden	Berechnet
C	76.25	76.27 pCt.
H	5.44	5.08 »
N	11.48	11.86 »

Der Körper bildet sich nach folgenden Gleichungen:



Er ist löslich in Alkali, schwer löslich in Aether; in heissem Alkohol viel leichter als in kaltem. Seiner Entstehung nach ist er ein Pyrazolderivat und zwar 1-4-Diphenyl-5-Pyrazolon¹⁾.



Wie zu erwarten liefert dasselbe weder ein Pyrazolblau noch ein Nitrosoderivat. Auffallend ist die geringe Löslichkeit in Säuren, die wohl dem Einfluss der negativen Phenylgruppe zuzuschreiben ist.

Wie oben erwähnt wurde, ist der Phenylformylessigester von einer krystallisierten Substanz begleitet. Dieselbe kann durch Filtriren und Waschen mit kleinen Portionen Aether leicht gereinigt werden. Die Menge der so erhaltenen rein weissen Krystallmasse beträgt 1/6 bis 1/4 des gesammten Reactionsproductes. In Wasser ist der Körper unlöslich, von Alkohol und Aether wird er ziemlich leicht aufgenommen. Er besitzt die gleiche Zusammensetzung wie der beschriebene Aldehydsäureester.

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₃
C	68.29	68.75 pCt.
H	6.29	6.25 »

Von letzterem unterscheidet er sich scharf durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid, mit welchem er keine Farbenreaction liefert. Während ferner der flüssige Ester sehr schnell mit Phenylhydrazin reagirt, erfolgt hier die Einwirkung viel langsamer und bei Wasserbadtemperatur. Das Endproduct ist aber das gleiche Pyrazolderivat vom Schmelzpunkt 195—196°. Es liegt also offenbar ein Fall von Isomerie vor. Ob der feste Körper nach Art des Verhältnisses von Paraldehyd

¹⁾ Vergl. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 44.

zu Aldehyd ein Polymeres des flüssigen ist, oder ob vielleicht eine »Pseudoform« vorliegt, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Be-merkenswerth ist der leichte Uebergang der festen in die flüssige Modification. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht er sich langsam, sofort aber bei dem scheinbaren Schmelzpunkt der Krystalle, 69—71°. Die Umwandlung lässt sich durch das Auftreten der Eisen-chloridreaction deutlich erkennen. Alkali zerlegt auch die isomere Verbindung in Ameisensäure und Phenyllessigsäure.

Aus Ameisensäureester und Propionsäureester entsteht in der beschriebenen Weise der

Methylformylessigester, $\text{COH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Derselbe, ein Isomeres des Acetessigesters, bildet ein farbloses Oel von angenehmem schwachem Geruch, welches unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 160—162° siedet.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$
C	55.14	55.38 pCt.
H	8.04	7.69 ,

Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid eine intensive röthlich-violette Färbung und mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat.

Die hier angeführten neuen Ester sind Derivate des lange gesuchten Halbaldehydes der Malonsäure, dessen Existenz als Zwischenproduct bei der Synthese der Cumalinsäure H. v. Pechmann¹⁾ annimmt. Die Untersuchung dieser Körper möchte ich mir vorbehalten.

603. C. Wurster: Ueber Farbstoffbildung durch Wasserstoff-superoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

Phenolchinonimid aus Phenol und Ammoniak.

Wirkt Wasserstoffsuperoxyd auf Phenol und Ammoniak ein, so entsteht eine blaue Färbung, die später in Grün und Gelb übergeht, um zuletzt bei grossem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd ganz entfärbt zu werden.

Wasserstoffsuperoxyd allein wirkt nur langsam auf reines Phenol und Ammoniak. Besser geht die Farbstoffbildung vor sich, wenn zugleich Aceton, Alkohol oder Oxalsäure vorhanden sind.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 936.