

Die gleiche Reaction haben wir auf das vom Michler'schen Keton sich ableitende Hydrol und das zugehörige Leukauramin, sowie auf die Thiohydrole ausgedehnt und hoffen, Näheres hierüber in Bälde berichten zu können.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des eidg. Polytechnicums,
16. Februar 1902.

140. Carl Bülow und Ekkehard Hailer: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf 2-Acyl-1,3-ketosäureester. [Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Institutes der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Februar 1902.)

Die Versuche von Japp und Klingemann¹⁾ lieferten den Beweis, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Methylacetessigester in alkalischer Lösung, unter Abspaltung der Acetylgruppe, Brenztraubensäureesterphenylhydrazon entsteht, eine Verbindung, die bereits von Fischer und Jourdan²⁾ auf directem Wege dargestellt worden war. Dasselbe Product erhält man, nach gelegentlichen Beobachtungen des Einen von uns, wenn man, anstatt in alkalischer, in essigsaurer Lösung arbeitet.

Dementgegen konnten Bülow und Schlesinger³⁾ nachweisen, dass sich Diazobenzol mit Diacetbersteinsäureester, der als ein im Methyl substituirter Methylacetessigester angesehen werden kann, glatt zu einem Azoderivat kuppelt. Aus ihm wird erst durch Behandlung mit Alkalien oder durch Kochen mit Wasser die Acetylgruppe abgespalten, wobei dann unter gleichzeitigem Ringschluss der 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäureester entsteht.

Krückeberg⁴⁾ endlich erhielt bei seinen Experimenten, Diazoverbindungen mit Benzoylcyanessigester zu combiniren, keine Resultate.

Wir haben nun untersucht, wie sich C-acylierte 1,3-Ketosäureester, oder was dasselbe besagt: 2-carbäthoxylirte 1,3-Diketone gegen Diazoniumsalzlösungen verhalten, ein Thema, welches vor Beginn unserer diesbezüglichen Arbeiten überhaupt noch nicht in Angriff genommen worden war. Wir haben im Ganzen zwölf verschiedene solcher

¹⁾ Japp und Klingemann, Ann. d. Chem. **247**, 190 [1888].

²⁾ Fischer und Jourdan, diese Berichte **16**, 2243 [1883]; Ann. d. Chem. : **36**, 142; **247**, 208.

³⁾ Bülow und Schlesinger, diese Berichte **32**, 2880 [1899] und **33**, 3362 [1900].

⁴⁾ Krückeberg, Journ. für prakt. Chem. **49**, 321 [1894].

1.3-Ketosäureester, von denen einige bis jetzt noch nicht hergestellt waren, in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und dabei die folgenden Resultate erhalten, welche in gewisser Weise den Untersuchungsergebnissen der vorgenannten Forscher ähneln:

Lässt man eine Diazoverbindung einwirken auf:	so spaltet sich ab:	und es entsteht der angewandten Diazoverbindung entsprechend:
1. Diacetessigester	die Acetylgruppe	[Anilin-azo] acetessigester.
2. Propionylacetessigester	die Propionylgruppe	[Anilin-azo]-acetessigester.
3. Acetylmalonsäureester	die Acetylgruppe	Mesoxalsäureesterphenylhydrazone- <i>o</i> -carbonsäure.
4. Benzoylacetessigester	die Acetylgruppe	[Anilin-azo]-benzoylessigester.
5. Phenacylacetessigester	die Acetylgruppe	[Anilin-azo]-phenylacetylacetessigester.
6. <i>p</i> -Nitrobenzoylacetessigester	die Acetylgruppe	[Anilin-azo]- <i>p</i> -nitrobenzoylessigester.
7. <i>m</i> -Nitrobenzoylacetessigester	die Acetylgruppe	[Anilin-azo]- <i>m</i> -nitrobenzoylessigester.
8. Dibenzoylessigester	keine Gruppe	[Anilin-azo]-dibenzoylessigester.
9. <i>p</i> -Nitrobenzoylbenzoylessigester	keine Gruppe	[Anilin-azo]- <i>p</i> -nitrobenzoylbenzoylessigester.
10. Phenacylbenzoylbenzoylessigester	die Phenacylgruppe	[Anthrancilsäure-azo]-benzoylessigester.
11. Benzoylmalonsäureester reagirte nicht.		
12. Cinnamoylacetessigester reagirte nicht.		

Von besonderem Interesse werden diese Resultate, wenn man die Stärke der verschiedenen Säuren vergleicht, welche in den angewandten, substituierten 1.3-Ketosäureestern als Acylreste vorhanden sind. Nach Ostwald's¹⁾ Untersuchungen drücken die folgenden Zahlen die relative Leitfähigkeit und damit gleichzeitig die Stärke der genannten Säuren, in aufsteigender Richtung angeordnet, aus.

1. Propionsäure	0.00134	2. Essigsäure	0.00018
3. Zimmtsäure	0.00355	4. Phenylessigsäure	0.00556
5. Benzoësäure	0.006	6. <i>m</i> -Nitrobenzoësäure	0.0345
		7. <i>p</i> -Nitrobenzoësäure	0.0396.

Für die Carbäthoxygruppe fehlen diesbezügliche Anhaltspunkte. Aus unseren Beobachtungen ergeben sich nun die folgenden Regelmässigkeiten, deren Verallgemeinerung erst auf Grund zahlreicherer Untersuchungen erfolgen kann:

Carbäthoxygruppen werden bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf 2-Acyl-1.3-ketosäureester nicht abgespalten.

¹⁾ Zeitschr. für physical. Chem. 3, 170.

Bei Concurrenz zweier aliphatischer Reste oder eines aliphatischen und eines aromatischen Säurerestes an einem Molekül, wird bei dieser Reaction der Acylrest der schwächeren Säure, z. B. aus Benzoylacetessigester der Essigsäurerest, abgespalten; bei gleichen Acylen z. B. im Diacetessigester, erfolgt die Eliminirung der einen Gruppe.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein zweier aromatischer Reste in einem Molekül ersetzt der Diazorest den Methinwasserstoff, obne dass eine Acylabspaltung stattfindet; hierbei betrachten wir allerdings die Phenylessigsäure als aliphatische Säure.

Benzoylmalonsäureester und Cinnamoylacetessigester reagirten in essigsaurer Lösung überhaupt nicht mit den angewandten Diazoniumverbindungen.

Ebenso wie durch die letztgenannten Körper, so wird auch aus dem Benzoylacetessigester, nach Claisen's¹⁾ Angaben, durch Alkalien und Säuren Essigsäure abgespalten. Ganz ähnlich reagirt der Ester mit Phenolen, da sich unter Bildung von β -Phenylumbelliferon der Acetylrest abtrennt, während hingegen bei der Condensation von Acetylmalonsäureester mit Polyoxybenzolen die Carbäthoxylgruppe eliminiert wird²⁾.

Auf die Reindarstellung der angewandten Acylacetessigester wurde, da einige der Letzteren von ihren ersten Bearbeitern nicht frei von Nebenproducten erhalten worden waren, besonders Obacht gegeben, und den schon bekannten Körpern dieser Reihe neu hinzugefügt der Propionylacetessigester, der *p*-Nitrobenzoyl- und der Phenacetylbenzoyl-Essigester. In den meisten Fällen wurden die Acyl-1,3-ketosäureester so dargestellt, dass das unter Umständen mit Aether verdünnte Säurechlorid zu dem in absolutem Aether aufgeschwemmt Natriumsalz des β -Ketoesters hinzugefügt, und diese Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt wurde. Abweichungen von dieser Methode sind im experimentellen Theil beschrieben. Die Ausbeuten an reiner Substanz waren im Allgemeinen nicht gerade besonders gute, da neben der gewollten Reaction verschiedene nicht erwünschte einherlaufen: die zunächst gebildeten Moleküle Diacylessigester entziehen als stärker saure Verbindung dem Natriumsalz des β -Ketosäureesters das Metallatom und fallen dann theilweise, da sie in Aether so gut wie unlöslich sind, neben Kochsalz aus, zum anderen Theil aber setzen sie sich mit dem Säurechlorid unter Bildung von Triacetylsgester weiter um. Der als

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 70 [1896].

²⁾ v. Pechmann und Hanke, bezw. v. Krafft, diese Berichte 34, 354 [1901].

schwächere Säure aus seinem Natriumsalz freigemachte 1.3-Ketosäure-ester tritt dann nicht weiter in Reaction. Ausser den genannten Producten und ihren Spaltungskörpern bilden sich noch, wie Nef¹⁾ gezeigt hat, am Ketosauerstoff acylirte Verbindungen.

Zur Gewinnung des Benzoylacetessigesters liess Claisen²⁾, nach dem Vorgange Brückner's³⁾, zwei Moleküle Natriumäthylat auf eine absolut-alkoholische Lösung der Componenten einwirken. Mit gutem Erfolge verwandten wir die gleiche Methode in etwas abgeänderter Form für die Darstellung von *p*- und *m*-Nitrobenzoylacetessigester, *p*-Nitrobenzoyl- und Phenacetyl-Benzoylessigester, sowie Dibenzoyl-essigester.

Da die eine der beiden vorhandenen Acylgruppen, wie bekannt, aus den Diacylessigestern leicht abspaltbar ist, und zwar, so weit unsere Erfahrungen reichen, die weniger saure am glattesten, so haben wir auf diesem Wege aus den entsprechenden substituirten Acetessigestern die *m*- und *p*-Nitrobenzoylessigester erzeugt, von denen der Erstere bisher nicht, der Letztere nur auf grossen Umwegen gewonnen worden war.

Was die Art der Kuppelung anbetrifft, so ist zu bemerken, dass wir, um die ausserhalb der Wechselwirkung zwischen Diazoniumsalz und Diacylessigester liegenden Spaltungsmöglichkeiten letztgenannter Körper auszuschliessen, die Zusammenlegung der Componenten in essigsaurer Lösung bewerkstelligten. Die gewonnenen Reactionsend-producte sind die bereits oben in der Tabelle erwähnten. Sie stimmen in allen Eigenschaften vollkommen überein mit denjenigen Verbindungen, welche man durch direkte Vereinigung von Diazoniumsalzen mit den entsprechenden einfachen 1.3-Ketosäureestern darzustellen vermag, und sind also, wie diese, überwiegend als wirkliche Azofarbstoffe der aromatisch-aliphatischen Reihe zu betrachten, deren saures Methinwasserstoffatom allerdings stark geneigt ist, unter Verschiebung der doppelten Bindung, vom Kohlenstoff zum primären Stickstoff zu fliessen. Diese Neigung äussert sich, wie bekannt, in besonders ausgeprägtem Maasse bei den Kuppelungsproducten der Malonsäure, die ganz unzweifelhaft als Hydrazone aufzufassen sind; denn sie zeigen in sehr charakteristischer Weise die dieser Klasse von Verbindungen zukommende Bülow'sche Reaction, eine Eigenschaft, die keine der von uns aus den 2-Acyl-1.3-ketosäureestern nach der angegebenen Methode sonst erhaltenen Combinationen aufweist. Spalten die Letzteren in

¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 276, 202 [1893].

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 65 [1896].

³⁾ Brückner, Zeitschr. für physikal. Chem. 7, 284.

secundären Reactionen durch irgend welche Umstände aber nochmals eine Acylgruppe ab, so entstehen typische Hydrazone, wie z. B. Brenztraubenaldehydrazon aus dem [Anilin-azo]-acetessigester durch Verlust der Carbäthoxylgruppe.

Experimenteller Theil.

Acetylacetessigester und Diazoniumsalz.

Der Acetylacetessigester wurde nach der Vorschrift von Claisen¹⁾ hergestellt. Zur Kuppelung wurden 10 g des Esters und 2.5 g Natriumacetat in Alkohol gelöst und langsam unter guter Eiskühlung und tüchtigem Röhren eine frisch aus 2.7 g Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung hinzugesetzt. Es erfolgt nach einiger Zeit die Abscheidung eines gelbbraunen Oeles, das bei längerem Stehenlassen in der Kälte zu einer harten gelben Masse erstarrt. Krystallisiert man sie aus verdünntem Alkohol um, so erhält man derbe, bei 75—78° schmelzende Krystalle, deren Eigenschaften mit denjenigen des schon längst aus Diazobenzol und Acetessigester gewonnenen [Anilin-azo]-acetessigesters übereinstimmen. Sie zeigen die Hydrazon- und Enol-Reaction nicht.

0.2065 g Sbst.: 0.4631 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 61.50, H 6.00.

Gef. » 61.30, » 5.90.

Während es bisher nicht gelungen war, diesen Körper zu acetyliren, gelangten wir auf folgende Weise zum Ziel: Fügt man zu der warmen Lösung von 2 g Ester in 5 g Essigsäureanhydrid 1—2 g wasserfreies Chlorzink und lässt dann eine halbe Minute mässig kochen, so wird die zuerst klare gelbe Lösung undurchsichtig braun. Man kühlt die heiße Flüssigkeit schnell ab, versetzt dann mit Wasser, schüttelt gut durch und giesst das Ganze in viel Wasser, wodurch sich das Reactionsproduct vollkommen als zähes, braunes Harz abscheidet. Wird es aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man durchscheinende, gelbe, dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche Tafeln, die aber bei 119—120° schmelzen. Beim nochmaligen Umkrystallisiren bekommt man häufig dünne, fast farblose, aber bei derselben Temperatur schmelzende Prismen, die nur noch einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigen.

0.1583 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2534 g Sbst.: 23.1 ccm N (16°, 736 mm). — 0.2146 g Sbst.: 19.5 ccm N (16°, 736 mm).

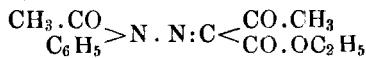
C₁₄H₁₆O₄N₂. Ber. C 60.80, H 5.80, N 10.10.

Gef. » 60.90, » 4.90, » 10.30, 10.20.

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 277, 171 [1893].

Den Analysenergebnissen zufolge ist also in den [Anilin-azo]-acetessigester eine Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms getreten. Der neue Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Ligroin. Seine schwach gelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kaliumbichromatzusatz zuerst intensiv gelb, dann braun. Behandelt man ihn mit Kalilauge, so bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe der [Anilin-azo]-acetessigester zurück.

Löst man ein paar Gramm der Substanz in Alkohol, fügt etwas Zinkstaub und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und erwärmt unter häufigem Umschütteln auf nicht über 40°, so tritt Reductionsspaltung ein. Die vom Zink abfiltrirte Flüssigkeit, welche möglichst wenig freie Säure enthalten soll, wird mit Wasser verdünnt, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, eventl. von der ausgeschiedenen Substanz abfiltrirt und die Flüssigkeit dann mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Verdampft man die ätherische Lösung, so hinterbleibt ein aus kleinen, farblosen Blättchen bestehender Rückstand, der sich aus Wasser umkristallisiren lässt. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 112—113°, zeigt die Tafel'sche Reaction und stimmt auch sonst in allen seinen Eigenschaften mit Acetanilid überein. Daraus folgt, dass bei der beschriebenen Art der Acetylirung zunächst der fettaromatische Azokörper in das ihm entsprechende Hydrazon übergegangen ist, welches nun das Acetyl am primären Stickstoffatom aufnimmt; denn nur das Acetylirungsproduct von der Zusammensetzung



vermag durch Reduction Acetanilid zu bilden. Es ist zu bezeichnen als **Acetylglyoxylsäureester- α -acetylphenylhydrazon**.

Propionylacetessigester und Diazobenzol.

Bei dem Versuch, den Ester nach der von Claisen für die Darstellung des Benzoylacetessigesters empfohlenen Methode zu gewinnen, bleibt das Natriumsalz des Propionylacetessigesters in Lösung und kann daraus auch durch sehr starken Zusatz von gewöhnlichem Aether nicht abgeschieden werden. Man isolirt den Ester, indem man die alkoholische Flüssigkeit im Vacuum eindampft, den alkoholisch wässrigen Rest mit Aether überschichtet, genügend verdünnte Essigsäure hinzufügt und nun das Ganze tüchtig durchschüttelt. Dadurch wird das Natriumsalz zerlegt, und der in Freiheit gesetzte Propionylacetessigester sofort von dem Schwefeläther aufgenommen. Nach dem Trocknen dieses zuvor häufig mit Wasser gewaschenen, ätherischen Auszuges mittels Chlорcalcium und dem Verjagen des Lösungsmittels

hinterbleibt der mit Acetessigester und geringen Spuren Essigsäure verunreinigte Propionylacetessigester als schwach gelbliches Oel, welches, wie unten angegeben worden ist, weiter verarbeitet und dann durch fractionirte Destillation gereinigt werden kann. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt nur 15 pCt. der Theorie.

Bessere Ergebnisse erhält man nach folgender Methode: 3.5 g drahtförmigen Natriums werden in einem Kolben mit absolutem Aether überschichtet, das Gefäss mit einem Rückflusskühler versehen, durch ihn langsam 20 g Acetessigester hinzugegossen und die Mischung bis zum völligen Verschwinden des Metalles am Rückflusskühler erwärmt. Die Suspension des auf diese Weise erhaltenen Natracetessigesters wird in kleinen Portionen und unter stetem Umrühren in eine Lösung von 14.2 g Propionylchlorid in 50 ccm wasserfreien Aethers eingetragen, wobei vor jedem neuen Zusatz der alte völlig umgesetzt sein muss. Dabei trübt sich die Lösung ziemlich bald, indem sich durch beigemengten Natriumpropionylacetessigester gelbgefäßtes Chlornatrium ausscheidet. Ist aller Natracetessigester im Verlauf von etwa einer Stunde eingetragen, so lässt man zunächst das Reactionsgemisch noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, und erwärmt endlich das Ganze einige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Wiedererkalten schüttelt man die mitsamt dem Niederschlag in einen Scheide-trichter gebrachte ätherische Lösung mit sehr stark verdünnter Essigsäure durch. Dabei löst sich das Chlornatrium in der Säure, während der aus dem anderen Natriumsalz in Freiheit gesetzte Propionylacetessigester in den Aether geht. Die durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen des Aethers ein gelbes Oel, das in der Hauptsache auch hier aus einem Gemenge von Acetessigester und Propionylacetessigester besteht. Wird es unter andauernder Kühlung mit einer schwach sauren, concentrirten Kupferacetatlösung geschüttelt, so erstarrt die Flüssigkeit in Verlauf von etwa zwei Stunden zu einem dunkellila gefärbten Krystallbrei, der ausser dem Kupfersalz des Propionylacetessigesters noch beträchtliche Mengen der grünen Kupferverbindung des Acetessigesters enthält. Kupferacetat lässt sich also zur Trennung der beiden Ester nicht anwenden und so müssen wir zum Soda-Verfahren, welches vor allem schnelles Arbeiten erfordert, zurückgreifen. Das Oel wird mit einer eiskalten zweieinhalb Moleküle Soda auf ein Molekül Acetessigester enthaltenden, möglichst concentrirten Lösung kräftig geschüttelt, das Nichtgelöste rasch mit Aether extrahirt, und dann die alkalische Lösung unter Eiskühlung alsbald mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert. Einen Ueberschuss der Säure neutralisiert man mit Natriumbicarbonat und nimmt den ausgefallenen Ester mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird mit Chlor-

calcium getrocknet, der Aether abdestillirt, und das hinterbleibende gelbliche Oel durch Stehenlassen im Vacuum von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit. Unterwirft man den Rückstand der Destillation, so geht der Propionylacetessigester bei einem Druck von 12 mm bei 105—107° als farblose, ölige Flüssigkeit von acetessigester-ähnlichem Geruch über. Er giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung, ähnlich dem Benzoylacetessigester, eine in's Bräunliche spielende Rothfärbung¹⁾. Ausbeute 30 pCt.

0.1777 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.0, H 7.5; Gef. C 57.8, H 7.5.

Kuppelt man 15 g Propionylacetessigester nach der beschriebenen Methode mit dem aus 7.5 g Anilin gewonnenen Diazoniumchlorid, so scheidet sich bei richtiger Verdünnung das Combinationsproduct als krystallinischer, gelber Körper aus, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, grosse gelbe, durchscheinende Tafeln liefert, die bei 81° schmelzen und in allen ihren sonstigen Eigenschaften sich als [Anilin-azo]acetessigester kennzeichnen. Bei dieser Combination ist also die Propionylgruppe abgespalten worden.

0.1425 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.1661 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 19 ccm N (21°, 735 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 61.5, H 6.0, N 12.0.

Gef. » 61.6, 61.2, 61.7, » 5.6, 5.9, 6, » 12.0.

Acetmalonsäureester und *o*-Diazobenzoësäure.

Der Acetmalonsäureester wurde nach dem zweiten, beim Propionylacetessigester angegebenen Verfahren aus 20 g Malonsäureester, 3 g Natrium in Drahtform und 10 g Acetylchlorid in absolutem Aether hergestellt; das Rohproduct wurde einige Male mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit vom Ungelösten abgegossen. Ist sie trübe, so klärt man sie durch Behandlung mit Aether und fällt nun aus ihr den Acetmalonsäureester durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Er wird rein erhalten, wenn man das Oel in Aether aufnimmt, diese Lösung trocknet und den Aether abdestillirt. Ausbeute 17. g.

5 g Acetylmalonsäureester werden in essigsaurer Lösung mit einer aus 3.7 g Anthranilsäure hergestellten Diazoniumsalzlösung gekuppelt. Versetzt man nach Beendigung der Reaction das Gemisch mit Eisstückchen, so scheidet sich das Combinationsproduct in kleinkristallinischer Form ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine

¹⁾ Nach Abschluss unserer Arbeit ist der C-Propionylacetessigsäureester auch von Bongert hergestellt und beschrieben worden: Compt. rend. 133, 820—821.

gelbe Nadeln, die bei 135° schmelzen, in Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether schwer und in Ligroin so gut wie gar nicht löslich sind. Der Körper zeigt, was besonders bemerkenswerth ist, die Bülow'sche Reaction und charakterisirt sich dadurch als Hydrazon. Die Analyse erweist, dass der Zusammentritt der Componenten unter Abspaltung der Acetylgruppe erfolgte. Die Verbindung ist also als Mesoxalsäureesterphenylhydrazin-*o*-carbonsäure zu bezeichnen.

0.1839 g Sbst.: 0.3700 g CO₂, 0.0934 H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.3576 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.3247 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2227 g Sbst.: 19.4 ccm N (26°, 735 mm).

C₁₄H₁₆O₆N₂. Ber. C 54,5, H 5,2, N 9,1.
Gef. » 54,8, 54,9, 54,6, » 5,1, 5,4, 5,3, » 9,3.

Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzoyl-acetessigester.

Zur Darstellung des Benzoylacetessigesters empfiehlt sich die Methode von Claisen mit der Modification, dass die auf 100 g Acetessigester zur Verwendung kommenden 108 g Benzoylchlorid mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt werden.

Wurde der wohlcharakterisirte, reine Ester in essigsaurer Lösung mit den aus Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Nitranilin, Benzidin, Anthranil- oder Sulfanil-Säure hergestellten Diazoniumlösungen gekuppelt, so verlief die Reaction stets in der Weise, dass aus dem Benzoylacetessigester die Acetylgruppe abgespalten wurde. Die erhaltenen Körper stimmen in alleu ihren Eigenschaften überein mit den aus den entsprechenden Diazoverbindungen und Benzoylessigester zu gewinnenden Verbindungen, wie wir durch besondere Versuche oder durch Vergleich mit den diesbezüglichen Angaben Stierlin's¹⁾ festgestellt haben. Keines der Kuppelungsproducte zeigte die Bülow'sche Reaction; alle sind verhältnissmässig leicht löslich in Alkalien und, wenn nicht verseift, aus diesen Lösungen wieder unverändert durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure fällbar.

Benzoylacetessigester und Diazobenzol.

80 g wurden in essigsaurer Lösung mit aus 8 g Anilin hergestelltem Diazoniumsalz zusammengelegt. Die Verbindung scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber allmählich fest. Krystallisiert man sie unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man gelbe Prismen vom Schmp. 65°, oder dichroïtische Tafeln, oder oktaederähnliche, braune Krystalle; die beiden letzteren Modificationen schmelzen unscharf zwischen 65—67°. Alle drei Formen sind monoklin, unterscheiden sich sonst aber weder chemisch noch physikalisch von einander.

¹⁾ Stierlin, diese Berichte 21, 2120 [1888].

Der Körper ist identisch mit dem von Stierlin und von Bamberger¹⁾ aus Diazoniumchlorid und Natriumbenzoylessigester erhaltenen »Benzol-azobenzoylessigester« (Benzoylglyoxalsäureester- α -phenylhydrazone). Entgegen den Angaben des letzteren Forschers zeigt die Verbindung die Bülow'sche Reaction nicht, da ihre concentrirt schwefelsaure Lösung durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht in Roth oder Violet, sondern nur in ein unreines Röthlichbraun übergeht. Sie ist in verdünnten Alkalilaugen löslich, giebt aber keine Eisenchloridreaction.

0.1280 g Sbst.: 9.6 ccm N (25°, 733 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.6.

Von diesem Ester gewannen wir die folgenden, bis jetzt noch nicht hergestellten Abkömmlinge.

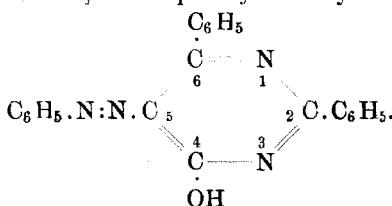
[Anilin-azo]-benzoylessigsäureamid.

Der [Anilin-azo]-benzoylessigsäureester, bzw. das erwähnte, noch ölige Kuppelungsproduct wird in Alkohol aufgenommen, und in diese Lösung unter Kühlung Ammoniak eingeleitet. Setzt man später Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzu, so erhält man eine Ausscheidung, welche, aus Alkohol umkristallisiert, je nach Umständen gelbe Blättchen oder Nadelchen bildet. Das Amid schmilzt bei 163—165°, ist in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, desgleichen bei kürzerer Einwirkungsdauer und niederer Temperatur in verdünnten Aetzalkalien und ein wenig in Salzsäure. Die rothgelbe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Kalium-bichromatzusatz undurchsichtig braun.

0.1980 g Sbst.: 0.4925 g CO_2 , 0.0893 g H_2O . — 0.2635 g Sbst.: 0.6505 g CO_2 , 0.1195 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 18.7 ccm N (18°, 720 mm). — 0.1855 g Sbst.: 26.6 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 67.4, H 4.9, N 15.7.
Gef. » 67.8, 67.5, » 5.05, 5.1, » 15.8, 15.7.

[5-Anilin-azo]-2,6-diphenyl-4-oxo-1,3-diazin.



Zur Darstellung dieser ersten Azoverbindung eines Pyrimidins²⁾ wird 1 g Benzamidinchlorhydrat in wenig Wasser gelöst.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 25, 3550 [1892].

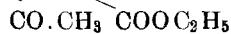
2) Ich beabsichtige, die aus diesen und ähnlichen Körpern durch Reduction zu gewinnenden 5-Amidopyrimidine genauer zu untersuchen. Bülow.

und diese Lösung hinzugegeben zu einer alkoholischen Solution von 1.5 g [Anilin-azo]-benzoylessigester. Dann fügt man 2 ccm einer 10-proc. wässrigen Natronlauge hinzu und lässt mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das gebildete Azodiazin zum Theil in gelben Blättchen aus; der Rest lässt sich durch Essigsäurezusatz abscheiden. Aus Alkohol umkristallisiert bildet das [Anilin-azo]-2.6-diphenyl-4-oxy-1.3-diazin lange, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138—139°, die in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich und in Wasser unlöslich sind. Kalilauge nimmt unser Pyrimidinderivat mit gelber Farbe auf.

0.0785 g Sbst.: 11.1 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{22}H_{16}ON_4$. Ber. N 15.9. Gef. N 16.

Benzoylglyoxalsäureester- α -acetylphenylhydrazon,



Löst man 2 g [Anilin-azo]-benzoylessigester in der Wärme in 6 g Essigsäureanhydrid, kühlt ab und giebt 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so geht unter Erwärmung und Bräunung der Flüssigkeit die Acetylierung vor sich. Wird die Reactionsflüssigkeit in Wasser gegossen, so scheidet sich ein bräunlicher, harziger Körper aus, der, aus Alkohol umkristallisiert, in feinen, weissen, zu Rosetten vereinigten, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Das Benzoylglyoxalsäureester- α -acetylphenylhydrazon schmilzt bei 151° und ist in den gebräuchlichen organischen Solventien verhältnismässig gut löslich, weniger in Aether und garnicht in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit schwach gelblicher Farbe aufgenommen, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln keine Veränderung erfährt. Lässt man die mit etwas Alkalilauge versetzte alkoholische Lösung des acetylirten Hydrazons längere Zeit stehen, so wird nicht nur die Acetylgruppe abgespalten, sondern auch gleichzeitig der Ester verseift, und es entsteht die [Anilin-azo]-benzoylessigsäure. Bei der Reduction des Benzoylglyoxalsäureester- α -acetylphenylhydrazons mittels verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhält man, wie bei der entsprechenden Reaction beim Acetylglyoxalsäureester- α -acetylphenylhydrazon, Acetanilid.

Bemerkt werden mag noch, dass sich [Anilin-azo]-benzoylessigester nicht durch blosses Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natrium acetyliren lässt; die Reaction tritt erst auf Zusatz eines Condensationsmittels ein.

0.1808 g Sbst.: 0.4480 g CO_2 , 0.084 g H_2O . — 0.1406 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$. Ber. C 67.4, H 5.3, N 8.3.

Gef. » 67.4, » 5.4, » 8.4.

Benzoylacetessigester und *o*-Methyldiazobenzol.

Die Kupplung der Componenten erfolgt unter Abspaltung der Acetylgruppe. Krystallisirt man des Rohproduct aus Alkohol um, so gewinnt man den [*o*-Toluidin-azo]-benzoylessigester in durch scheinenden, gelbrothen Prismen, die bei 86° schmelzen und vollkommen identisch sind mit dem aus der Diazoniumverbindung des *o*-Toluidins und Benzoylessigester direct zu gewinnenden Combinationsproduct. Der Azoester ähnelt im Uebrigen sehr dem entsprechenden Anilinabkömmling.

0.1571 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_3$. Ber. N 9.0. Gef. N 9.1.

Benzoylacetessigester und *p*-Nitrodiazobenzol.

Der [*p*-Nitranilinazo]-benzoylessigester ist von Stierlin¹⁾ aus der Diazoniumverbindung des *p*-Nitranilins und Natriumbenzoylessigester bereitet worden. Denselben Körper erhielten wir aus *p*-Nitrodiazobenzol und Benzoylacetessigester unter Abspaltung der Acetylgruppe. Er besitzt den Schmp. 114°, zeigt weder die Bülow'sche, noch die Eisenchloridreaction, löst sich in Natronlauge und heisser Sodalösung mit rothvioletter Farbe und giebt, in geeigneter Weise mit Phenylhydrazin condensirt, das in blaurothen, glänzenden Blättchen krystallisirende 4-[*p*-Nitranilin-azo]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon.

0.1069 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{17}H_{17}O_5N_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.3.

Benzoylacetessigester und Tetrazodiphenyl.

Legt man die aus 5 g Benzidin (1 Mol.) hergestellte Tetrazoniumverbindung mit 15 g Benzoylacetessigester (2 Mol.) in essigsaurer Lösung zusammen, so entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe der Benzoylessigester-[azo-benzidin-azo]-benzoylessigester. Das aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit ausgeschiedene gelbe Krystallpulver ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger gut in Alkohol, schwerer in Aether und ganz unlöslich in Wasser. Krystallisirt man die Verbindung aus Eisessig um, so gewinnt man lebhaft rothe, dem Rohproduct äusserlich ganz ähnliche, derbe Prismen, die sich aber chemisch und im Uebrigen auch physikalisch wie jener verhalten. Beide Modificationen schmelzen bei 187°; bei 180° wird die gelbe ebenfalls roth. Der Tetrazokörper ist in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich; der Zusatz von Oxydationsmitteln erzeugt keinen charakteristischen Farbenumschlag, die alkoholische Lösung zeigt keine Eisenchloridreaction.

0.1100 g Sbst.: 0.2764 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.0800 g Sbst.: 7 ccm N (23°, 731 mm).

¹⁾ Stierlin, diese Berichte 21, 2124 [1888].

$C_{34}H_{32}O_6N_4$. Ber. C 68.8, H 5.4, N 9.4.
Gef. » 68.6, » 5.2, » 9.5.

Condensation des Benzoylessigester-[azo-benzidin-azo]-benzoylessigesters mit Phenylhydrazin.

Erhitzt man ein Mol.-Gew. der Tetrazoverbindung des Esters mit etwas mehr als zwei Mol.-Gew. Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung zum Sieden, so scheidet sich nach einiger Zeit, wie die Verbrennung ergiebt, das Benzoylessigester-[azo-benzidin-azo]-diphenylpyrazolon in kleinen, blaustichig-rothen Krystallen vom Schmp. 215° aus, die in den meisten organischen Lösungsmitteln mit rothgelber Farbe schwer löslich sind.

0.1384 g Sbst.: 0.3628 g CO_2 , 0.0616 g H_2O .
 $C_{38}H_{30}O_4N_6$. Ber. C 71.9, H 4.4.
Gef. » 71.5, » 4.9.

Würden zwei Moleküle Phenylhydrazin in Reaction getreten sein, sodass sich das Diphenylpyrazolon-[azo-Benzidin-azo-]Diphenylpyrazolon gebildet hätte, so müssten gefunden werden: C 74.3 pCt. und H 4.7 pCt.

Benzoylacetessigester und *o*-Diazobenzoësäure.

11.7 g Ester wurden mit der aus 6.5 g Anthranilsäure hergestellten Diazoniumlösung in essigsaurer Flüssigkeit zusammengelegt. Aus der gelben, alkoholischen Lösung scheiden sich hellgelbe, bei $145-147^\circ$ schmelzende Nadeln aus, die in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Wasser aber schwer löslich sind. Da die Combination auch hier wieder unter Abspaltung von Acetyl stattgefunden hat, so ist der Körper aufzufassen als [Anthranilsäure-azo-]benzoylessigester. Mit Basen bildet er Salze; das Ammoniumsalz krystallisiert in gelben Blättchen, das Natrium- und Silber-Salz in gelben, haarsaften Nadeln u. s. w. Kaliumbichromat färbt die gelbe, concentrirte, schwefelsaure Lösung der Estersäure schmutzig braunrot. Die lufttrockne Verbindung enthält eine Molekel Wasser, die sich indessen nicht direct bestimmen lässt, da jene beim längeren Erwärmen im Trockenschrank schon unter 100° sublimirt. Indessen gelingt die Entwässerung, wenn man die noch feuchte Substanz in dem evakuirten Exsiccator mehrere Tage über Schwefelsäure stehen lässt. Dabei behalten die Krystalle zwar ihr Gefüge, verlieren aber ihren Glanz. Beim Umkrystallisiren erhält man wieder den wasserhaltigen Körper. Analyse I ist mit einem solchen, II mit dem wasserfreien [Anthranilsäure-azo-]benzoylessigester ausgeführt.

I. 0.1669 g Sbst.: 0.3670 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.0893 g Sbst.: 0.1971 g CO_2 , 0.042 g H_2O . — 0.2091 g Sbst.: 15.4 ccm N (18° , 733 mm). — 0.1044 g Sbst.: 7.8 ccm N (23° , 737 mm).

$C_{18}H_{16}O_5N_2 + H_2O$. Ber. C 60.3, H 5.1, N 7.9.
Gef. » 59.9, 60.1, » 5.2, 5.2, » 8.2, 8.1.

II. 0.1624 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.074 g H₂O. — 0.0904 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 733 mm).

C₁₈H₁₆O₅N₂. Ber. C 63.5, H 4.7, N 8.2.
Gef. » 63.1, » 4.9, » 8.2.

[Anthraniſäure-azo-]benzoylessigsäure.

Verseift man den der Säure entsprechenden Ester und krystallisiert das gewonnene Rohproduct um, so erhält man die [Anthraniſäure-azo-]benzoylessigsäure als einen gelben, bei 220° unter Zersetzung schmelzenden Körper, der sich, da in ihm zwei freie Carboxylgruppen vorhanden sind, in alkalischen Flüssigkeiten leicht löst. Aus dem Ammoniumsalz gewinnt man durch doppelte Umsetzung z. B. die gelbgefärbten, fast unlöslichen Blei- und Quecksilber-Salze, das olivefarbene Kupfersalz u. s. w.

Titriert man die Dicarbonsäure mit Alkali, so entspricht der Mehrverbrauch an Kali der durch Rechnung gefundenen Menge gewöhnlich um etwas mehr als 1 pCt. Dieser Mehrverbrauch ist auf Rechnung des sauren Methin- oder enolischen Hydroxylwasserstoff-Atoms zu schreiben.

0.0926 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0315 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.0694 g Sbst.: 5.9 ccm N (21°, 730 mm).

C₁₆H₁₂O₅N₂. Ber. C 61.5, H 3.8, N 9.0.
Gef. » 61.5, 61.6, » 3.8, 3.8, » 9.3.

4-[Anthraniſäure-azo-].1.3-diphenylpyrazolon

wird aus dem Ester durch Kochen mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gewonnen. Man krystallisiert das Rohproduct aus Eisessig um und erhält es so in haarfeinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 276°. Es ist in Alkohol kaum, in Aether, Benzol, wässrigen Alkalien und Ammoniak nur schwer löslich.

0.0895 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 735 mm).

C₂₂H₁₆O₃N₄. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7.

4-[Anthraniſäure-azo]-3-phenyl-5-isoxazolon

erhält man, wenn man 5 g [Anthraniſäure-azo]-benzoylessigester in eisessigsaurer Lösung mit 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und längere Zeit kocht. Es scheidet sich beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die sich in Alkohol, Eisessig und heißer Natronlauge leicht lösen und zwischen 245—250° schmelzen.

0.1462 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 731 mm).

C₁₆H₁₁O₄N₃. Ber. N 13.6. Gef. N 13.5. .

4-[Sulfanilsäure-azo]-1,3-diphenylpyrazolon.

Das beim Kuppeln von 10 g Benzoylacetessigester und der aus 9 g Sulfanilsäure gewonnenen Diazoniumverbindung, unter Abspaltung von Acetyl erhaltenen, nur schwer zum Krystallisiren zu bringende Öl wurde mit Phenylhydrazin zum Pyrazolon condensirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren, je nach ihrer Concentration, dunkelrothe Prismen oder rothe Nadeln aus, die unter Zersetzung bei 275° schmelzen.

0.1180 g Sbst.: 14.1 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{21}H_{16}O_4N_4S$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.4.

Phenylacetyl-acetessigester und Diazobenzol.

Der Phenylacetylacetessigester wurde von Fischer und Bülow¹⁾ aus Natriumacetessigester und Phenylacetylchlorid erhalten und ohne weitere Reinigung auf Phenylacetylaceton verarbeitet. Wir stellten den Ester auf die beim Propionylacetessigester beschriebene Weise aus 8.4 g Acetessigester, 1.5 g drahtförmigem Natrium und 10 g Phenylacetylchlorid in 100 ccm absolutem Alkohol her. Er bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die unter 15 mm Druck bei 190° unter theilweiser Zersetzung siedet. Zur Analyse wurde deshalb das Kupfersalz des Phenylacetessigesters verwandt, welches entsteht, wenn man den Ester mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat durchschüttelt. Es bildet feine, hellblaue, seidenglänzende Nadelchen, die bei 182—183° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Das Kupfersalz ist sehr leicht löslich in Chloroform und in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. Am besten wird es aus Alkohol umkristallisiert, in welchem es in der Kälte wenig, in der Hitze aber verhältnissmässig gut löslich ist.

0.3 67 g Kupfersalz verloren im Porzellantiegel einige Zeit auf 100° erhitzt nichts an Gewicht; verascht und gegläut ergaben sie 0.053 g CuO.

0.1900 g Sbst.: 0.4198 g CO_2 , 0.090 g H_2O .

$[C_{14}H_{16}O_4]_2Cu$. Ber. C 60.3, H 5.4, Cu 11.3.

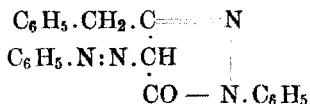
Gef. » 60.22, » 5.3, » 11.26.

Combinirt man, nach der beschriebenen Methode, die aus 3.7 g Anilin hergestellte Diazoniumverbindung mit 10 g des reinen Phenylacetylacetessigesters, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \gtreqless CH \cdot COOC_2H_5$, so gewinnt man nach der üblichen Reinigung ein braunes Öl, das nach den im Laboratorium gebräuchlichen Methoden durchaus nicht zum Krystallisiren zu

¹⁾ Fischer und Bülow, diese Berichte 18, 2136 [1885].

bringen war. Es wurde deshalb in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin auf Pyrazolon verarbeitet. Beim Erkalten erstarrt die Reactionsflüssigkeit zu einem Krystallbrei gelbrother Nadeln, die, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert, bei 147° schmelzen, in Aether, Benzol und Chloroform ziemlich gut, in Alkohol und Eisessig schwerer löslich sind.

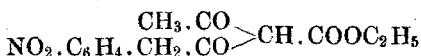
Da die Verbindung sich durch die Analyse als 4-[Anilin-azo]-1-phenyl-3-tolylpyrazolon von der Formel



erweist, so folgt, dass bei der Kuppelung der Acetylrest aus dem Phenylacetylacetessigester abgespalten worden war.

p-Nitrobenzoyl-acetessigester und Diazobenzol.

Der *p*-Nitrobenzoylacetessigester von der Formel



ist von Gevekoth¹⁾ als rothbraunes Oel, von Engler und Zielke²⁾ aber als ein bei 54—55° schmelzender, in farblosen Prismen krystallisirender Körper erhalten worden.

Wir stellten ihn nach der folgenden, abgeänderten Methode dar: Angewandt wurden 20 g Acetessigester, 7.1 g Natrium in 120 ccm absolutem Alkohol, 28.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 600 ccm absolutem Aether. Zu der ganzen, in einem Becherglase befindlichen Menge Acetessigester wird die Hälfte der Natriumäthylatlösung (60 ccm) hinzugegeben. Zu dieser Mischung lässt man tropfenweise unter Röhren und Eiskühlung 300 ccm der ätherischen Lösung des *p*-Nitrobenzoylchlorids aus einer Bürette zufliessen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung ein Gemenge von Kochsalz und dem Natriumsalz des Diacylacetessesters aus. Nach halbstündigem Stehenlassen giebt man unter denselben Bedingungen wieder 30 ccm der Natriumäthylatlösung und 150 ccm der ätherischen Säurechloridlösung hinzu und fährt so fort, bis alles verbraucht ist. Dann stellt man das Ganze längere Zeit an einen kühlen Ort, saugt nun den Niederschlag ab, wäscht ihn mit absolutem Aether aus und trocknet ihn im evakuirten Exsiccator über Paraffin.

¹⁾ Gevekoth, diese Berichte 15, 2084 [1882].

²⁾ Engler und Zielke, diese Berichte 22, 203 [1889].

Hiernach löst man das Salzgemisch unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in möglichst wenig eiskaltem Wasser und fällt den *p*-Nitrobenzoylacetessigester unter bester Kühlung langsam durch verdünnte Schwefelsäure als ein bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrendes Öl aus. Krystallisiert man den Ester aus Alkohol um, so gewinnt man ihn in derben, durchscheinenden, schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 53—55°. Ausbeute: 37 g = 90 pCt. reiner Substanz.

Der vollkommen reine *p*-Nitrobenzoylacetessigester zersetzt sich beim Aufbewahren im Präparatenglas unter theilweiser Verflüssigung und Auftreten eines scharfen, an Essigsäure erinnernden Geruches. Krystallisiert man das Zersetzungsp product aus Alkohol zweimal um, so erhält man neben den derben Prismen des unveränderten *p*-Nitrobenzoylacetessigesters einen in gelben Nadelchen vom Schmp. 75° krystallisirenden Körper: den *p*-Nitrobenzoylessigester.

Der

p-Nitrobenzoylessigester,

von Perkin und Bellenot¹⁾ auf umständlichem Wege aus *p*-Nitrophenylpropionsäureester gewonnen, lässt sich leicht folgendermaassen darstellen: Die concentrirte Lösung des wie oben gewonnenen, rohen, Kochsalz haltenden Natriumsalzes des *p*-Nitrobenzoylacetessigesters wird mit je einem Molekül Chlorammonium und Ammoniak auf ein Moleköl des Esters versetzt, und die gelbrothe Lösung auf dem Wasserbade langsam auf 40° angewärmt. Beim Wiedererkaltenlassen scheiden sich feine, gelblich-weise Blättchen des *p*-Nitrobenzoylessigesters aus, die, wenn ein Ueberschuss von Ammoniak angewandt worden war, mit gelben Krystallen seines in Wasser schwer löslichen Ammoniumsalzes untermischt sind. Aus ihm erhält man beim Durchschütteln mit Essigsäure und Ausäthern den freien Ester.

Will man den reinen *p*-Nitrobenzoylacetessigester auf *p*-Nitrobenzoylessigester verarbeiten, so trägt man Ersteren feingepulvert und unter Röhren in die 10—15-fache Menge zehnprozentigen ammonikalischen Alkohols ein. Zuweilen scheidet sich aus der gelben Lösung bereits während des Eintragens das vorstehend erwähnte Ammoniumsalz des 1.3-Ketosäureesters aus. Um die Acetylabspaltung zu vollenden, erwärmt man die Flüssigkeit, bis alles Ausgangsmaterial in Lösung gegangen ist, auf 40° und lässt dann erkalten. Im Verlauf von einigen Stunden setzt sich ein Gemenge des Esters und seines Ammoniumsalzes ab, aus dem man den reinen *p*-Nitrobenzoylessigester gewinnt, wenn man jenes mit verdünnter Essigsäure und Schwefeläther durchschüttelt und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung das Lösungsmittel verdunstet. Die Ausbeute ist gut.

¹⁾ Perkin und Bellenot, Journ. Chem. Soc. 49, 447.

Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der *p*-Nitrobenzoylessigester weisse, schillernde Nadeln, die übereinstimmend mit Perkin's Angaben bei 74—75° schmelzen.

0.1158 g Sbst.: 6.2 ccm N (21°, 738 mm).

C₁₁H₁₁O₅N. Ber. N 5.9. Gef. N 5.9.

Kuppelung des *p*-Nitrobenzoyl-acetessigesters mit Diazobenzol.

Angewandt wurden 5 g des Esters und 1.7 g Anilin. Aus der essigsauren Reactionsflüssigkeit scheidet sich eine gelbe Krystallmasse ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe, bei 126—127° unter Zersetzung schmelzende Blättchen ergibt. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien und in wässrigen Alkalien löslich. Concentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit rothgelber Farbe auf; Kaliumdichromatzusatz erzeugt keine charakteristische Färbung. Da die Analyse auf [Anilin-azo]-*p*-Nitrobenzoylessigester stimmende Zahlen liefert, so hat die Kuppelung unter Abspaltung der Acetylgruppe stattgefunden.

0.1466 g Sbst.: 0.3203 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 15.3 ccm N (12°, 739 mm).

C₁₇H₁₅O₅N₃. Ber. C 59.7, H 4.4, N 12.3.

Gef. » 59.6, » 4.6, » 12.1.

m-Nitrobenzoyl-acetessigester und Diazobenzol.

Ein höchst unreiner *m*-Nitrobenzoylacetessigester ist von Gevekoth¹⁾ aus Natracetessigester und *m*-Nitrobenzoylchlorid als röthliches, stechend riechendes, nicht analysirtes Oel erhalten worden. Wir verfuhren wie bei der Darstellung des *p*-Nitrobenzoylacetessigesters genauer beschrieben worden ist, mit der Abänderung, dass die 28.5 g *m*-Nitrobenzoylchlorid nur in 300 ccm absoluten Aethers gelöst wurden. Die Ausbeute an reinem Diacylacetessigester ist sehr gut und in den meisten Fällen schon das nach unserer Methode krystallinisch erhaltene Rohproduct ohne Weiteres verwendbar. Krystallisiert man es aus Alkohol um, so gewinnt man den Acyl-1.3-ketosäureester in derben, gelblich durchscheinenden Prismen, die bei 74—75° (wie die entsprechende *p*-Nitroverbindung) schmelzen. *m*-Nitrobenzoylacetessigester ist löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien und verhält sich auch im Uebrigen wie sein vorstehend beschriebenes Stellungsisomeres.

0.1868 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₅N. Ber. C 55.9, H 4.6.

Gef. » 55.9, » 4.3.

¹⁾ Gevekoth, diese Berichte 1. c.

m-Nitrobenzoylessigester (*m*-)NO₂.C₆H₄.CO.CH₂.CO.OC₂H₅, lässt sich nach genau der gleichen, beim *p*-Nitrobenzoylessigester beschriebenen Methode aus dem *m*-Nitrobenzoylacetessigester durch Abspaltung der Acetylgruppe mittels Ammoniak bei mittlerer Temperatur gewinnen. Er bildet, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, schwach rothstichig weisse, bei 78—79° schmelzende Prismen, die sich wie die entsprechende *p*-Verbindung verhalten. Eine Analyse des neuen Ketoesters ergab folgende Zahlen:

0.1852 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₅N. Ber. C 55.7, H 4.6.

Gef. » 55.7, 55.7, » 4.7, 4.3.

Kuppelung des *m*-Nitrobenzoyl-acetessigesters mit Diazobenzol.

Die Zusammenlegung der Componenten in essigsaurer Lösung verläuft wie beim *p*-Nitrobenzoylacetessigester unter Abspaltung der Acetylgruppe. Der aus Alkohol umkristallisierte [Anilin-azo]-*m*-nitrobenzoylessigester bildet derbe, gelbbraune Spiesse vom Schmp. 134—135°; löslich in den üblichen Solventien. Die Substanz zeigt die Bülow'sche Reaction nicht.

0.1412 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 727 mm).

C₁₇H₁₅O₅N₃. Ber. N 12.3. Gef. N 12.1.

Cinnamoyl-acetessigester und *o*-Diazobenzoësäure.

Der Cinnamoylacetessigester ist von Fischer und Kuzel¹⁾ dargestellt und, aus Ligroin umkristallisiert, als eine bei 40° schmelzende, in gelblichen Körnern krystallisirende Verbindung beschrieben worden. Wir verfuhren bei seiner Darstellung nach dem beim *p*-Nitrobenzoyl-acetessigester beschriebenen Verfahren. Der grösste Theil des Natriumsalzes des Cinnamoylacetessigesters blieb in der alkoholisch-ätherischen Lösung. Alles, das in schmieriger Form Abgeschiedene mitsamt der Lösung, wurde in einen Schütteltrichter gebracht und mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, als der Hälfte des angewandten Natriums entspricht. Beim Durchschütteln ging aller Ester in den Aether über, der dann beim Verdunsten ein gelbbraunes Oel hinterliess. Letzteres, mehrmals mit Sodalösung geschüttelt, wird von ihr zum grössten Theil aufgenommen, und das Ungelöste schliesslich noch mit Aether extrahirt. Säuert man den abgetrennten, alkalisch-wässrigen Theil unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich der Cinnamoylacetessigester als flockiger, gelber Körper ab, der abfiltrirt und aus Alkohol bezw. Ligroin umkristal-

¹⁾ Fischer u. Kuzel, diese Berichte 16, 166 [1883].

lisirt, gelbliche, durchscheinende, bei 44° schmelzende Prismen bildet. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich, ihre alkoholische Lösung färbt sich auf Eisenchloridzusatz rothbraun. Ausbeute 40—50 pCt. der Theorie.

0.1343 g Sbst.: 0.3411 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 69.2, H 6.1.
 Gef. » 69.3, » 6.3.

Dieser Ester zeigte die auffallende Eigenthümlichkeit, dass es uns bei wiederholten Versuchen, ihn mit der aus Anthranilsäure dargestellten Diazoniumverbindung in essigsaurer Lösung zu kuppeln, nicht gelungen ist, zu einem Combinationsproduct zu gelangen, da jeweils das Ausgangsmaterial in guter Ausbeute und unverändert zurückgewonnen werden konnte, und ein sonstiges Reactionsproduct überhaupt nicht aufzufinden war.

Benzoylmalonsäureester und *o*-Diazobenzoësäure.

Der Benzoylmalonsäureester ist zuerst von Bernhard¹⁾ aus Chlorkohlensäureester und Kupferacetessigester, dann von Claisen²⁾ aus dem Benzoylchlorid und Malonsäureester in schlechten Ausbeuten gewonnenen worden. Wir erhielten befriedigendere Resultate, als wir das Benzoylchlorid mit dem doppelten Volumen Aether verdünnten und dem durch Zugeben von Natriumäthylatlösung zum Malonsäureester entstandenen Brei gleichfalls Aether zufügten. Lässt man so und unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln die beiden Componenten auf einander einwirken, so scheidet sich das Natriumsalz des Benzoylmalonsäureesters fast quantitativ ab, aus dem dann, nach bekanntem Verfahren, der Ester mit allen seinen schon beschriebenen Eigenschaften isolirt werden kann.

Zwei Mal wurde versucht ihn mit der Diazoniumverbindung der Anthranilsäure zu kuppeln, beide Male ohne Erfolg: nach fünfstündigem Röhren und achtätigem Stehen an einem kühlen Orte zeigt die Flüssigkeit noch immer in intensiver Weise die Diazoreaction mit alkoholischer β -Naphtollösung. Eiszusatz schied ein bräunliches Oel ab, das sich durch sein bei 180° schmelzendes Kupfersalz als unveränderter Benzoylmalonsäureester identificiren liess.

Nach Kückeberg (siehe Einleitung) reagiren Diazobenzol und der dem Benzoylmalonsäureester nahestehende Benzoylcyanessigester auch nicht mit einander.

Dibenzoylessigester und Diazobenzol.

Der Dibenzoylessigester wurde in unreiner Form zuerst von Baeyer und Perkin³⁾ dargestellt, dann analysenrein von Perkin jun.

¹⁾ Bernhard, Ann. d. Chem. 282, 166 [1894].

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 291, 72 [1896].

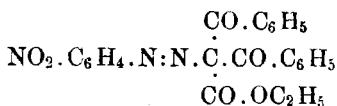
³⁾ Baeyer u. Perkin, diese Berichte 16, 2133 [1883].

und Stenhouse¹⁾), sowie auch von Bernhard (l. c.) gewonnen und beschrieben. Wir erhielten ihn in allerbester Ausbeute nach folgendem Verfahren: Da bei seiner Darstellung nach der Claisen'schen Methode aus 10 g Benzoylessigester, 2.4 g Natrium in 50 ccm Alkohol und 7.3 g Benzoylchlorid in 50 ccm Aether sich nur ein Theil des Natriumdibenzoylessigesters gleichzeitig mit Chlornatrium ausscheidet, so spült man zweckmässig alles mit Wasser in einen Scheidetrichter, setzt unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und schüttelt verschiedene Male, da der Dibenzoylessigester in Aether ziemlich schwer löslich ist, mit diesem Mittel aus. Verdunstet man den Aether, so hinterbleibt der Ester als ein krystallinischer, weisser Körper, der für die meisten Zwecke einer weiteren Reinigung nicht bedarf. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er schneeweisse Nadelchen vom Schmp. 112° und stimmt auch sonst in allen seinen Eigenschaften mit dem Perkin-Bernhard'schen Product überein.

Bei der Kuppelung des Dibenzoylessigesters mit Diazobenzol ist darauf zu achten, dass der Ester, da er in kaltem Alkohol nicht gerade leicht löslich ist, genügend Lösungsmittel vorfindet, um nicht beim Zusatz der concentrirten wässrigen Diazoniumlösung ausgefällt zu werden.

Man löst daher 5 g Dibenzoylessigester in 200 ccm Alkohol, kühlt ab, fügt eine alkoholische Lösung von 4.8 g Natriumacetat hinzu und lässt nun langsam die aus 1.6 g Anilin hergestellte Diazoniumlösung zufließen. Sollte dabei eine Ausfällung oder Trübung eintreten, so muss man mit soviel Alkohol versetzen, bis sie wieder in Lösung gegangen ist. Nach halbstündigem Rühren beginnt die Ausscheidung des Combinationsproductes, die durch vorsichtigen Eis-zusatz und längeres Stehenlassen vervollkommen wird.

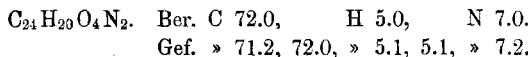
Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper feine, gelbe, durchscheinende Prismen vom Schmp. 116°. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel rothbraun. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen zeigen unzweideutig, dass bei der Kuppelung keine Abspaltung einer Acylgruppe aus dem Dibenzoylessigester stattgefunden hat, dem Combinationsproduct kommt somit die Formel



zu.

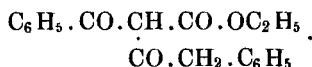
¹⁾ Perkin u. Stenhouse, Journ. Chem. Soc. 59, 1000.

0.1567 g Sbst.: 0.4133 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1419 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.1680 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 737 mm).



Mit diesem Analysenbefund stimmt die Eigenschaft der Substanz, in kalten, verdünnten Alkalilaugen unlöslich zu sein, überein; erwärmt man aber das Gemisch, so tritt unter Verseifung und Abspaltung einer Benzoylgruppe Auflösung ein, aus der man durch Ansäubern die gebildete [Anilin-azo]-benzoylessigsäure ausfällen kann. [Anilin-azo]-di-benzoylessigester ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; von kaltem Ligroin wird er aber nur wenig, besser von siedendem aufgenommen.

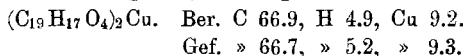
Phenylacetyl-benzoyl-essigester und *o*-Diazobenzoësäure,



10 g Benzoylessigester, 2.4 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol, 8 g Phenylacetylchlorid in 100 ccm absolutem Aether werden in der beim *p*-Nitrobenzoylacetessigester angegebenen Weise auf Phenylacetylbenzoylessigester verarbeitet. Das gewonnene Rohproduct lässt sich durch Destilliren im Vacuum nicht reinigen, da es sich dabei zum Theil zersetzt. Um analysenreine Substanz zu erhalten, schüttelt man es mit einer concentrirten Kupferacetatlösung. Dabei bildet sich das Kupfersalz des Esters, welches, nach dem Trocknen aus Chloroform umkristallisiert, hellblaue, ziemlich derbe Nadeln, aus Alkohol schwach bläuliche, seidenglänzende Nadelchen bildet, die bei 194—195° unter Zersetzung schmelzen, in Aether garnicht, in kaltem Benzol kaum, in siedendem aber leicht löslich sind.

0.2980 g des Kupfersalzes verloren, einige Zeit im Trockenschränk auf 100° erwärmt, nichts an Gewicht; bei der Veraschung entstanden 0.0346 g CuO.

0.1478 g Sbst.: 0.3609 g CO₂, 0.0705 g H₂O.



Kuppelung des Phenylacetyl-benzoyl-essigesters mit *o*-Diazobenzoësäure.

10 g Ester werden in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit der aus 4.5 g Anthranilsäure hergestellten Diazoniumverbindung zusammengelegt. Das aus Alkohol umkristallisierte Combinationsproduct bildet glänzende, gelbe Nadeln, die, noch feucht in den Vacuumexsiccator gebracht, allmählich ihren Glanz verlieren. Schmp. 145—147°. Diese und seine sonstigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass die

Kuppelung unter Abspaltung der Phenylacetylgruppe stattgefunden hat. Es ist der [Anthranilsäure-azo]-benzoylessigester entstanden, den wir bereits aus Diazobenzol-*o*-carbonsäure und Benzoylacetyl-essigester unter Elimination der Acetylgruppe gewonnen hatten.

• Verbrennung der lufttrocknen Substanz.

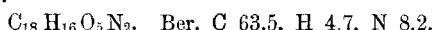
0.1737 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.080 g Sbst.: 5.8 ccm N (19°, 723 mm).



Gef. » 60.4, » 5.3, » 7.9.

Verbrennung der wasserfreien Substanz:

0.1624 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.0904 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 733 mm).



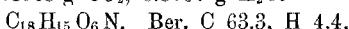
Gef. » 63.1, » 4.9, » 8.3.

p-Nitrobenzoyl-benzoyl-essigester und Diazobenzol,



10 g Benzoylessigester, 2.4 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol, 10 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 250 ccm absolutem Aether werden in der beim *p*-Nitrobenzoylacetessigester angegebenen Weise auf *p*-Nitrobenzoylbenzoylessigester verarbeitet. Das in krystallischer Form gewonnene Rohproduct, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet kugelförmige Aggregate feiner, weißer Nadeln, die bei 86—87° schmelzen und in den üblichen Mitteln, Ligroin ausgenommen, löslich sind. Die alkoholische Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, färbt sich braunroth.

0.1739 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

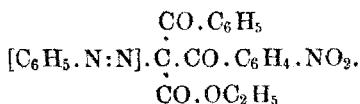


Gef. » 63.4, » 4.7.

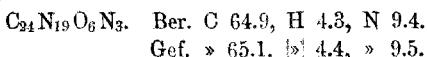
Kuppelt man 5 g des *p*-Nitrobenzoylbenzoylessesters mit der aus 1.4 g Anilin erzeugten Diazoniumverbindung, so sind dieselben Vorsichtsmaassregeln, betreffend das Inlösungenhalten der Verbindung, nötig, wie beim Zusammenlegen des Dibenzoyllessigesters mit Diazobenzol. Wir verwandten auf 5 g Ester 300 ccm Alkohol. Nach etwa halbstündigem Röhren beginnt die Ausscheidung eines feinpulvigen, gelben Körpers, die man später, wenn die Diazoreaction schwächer zu werden beginnt, durch vorsichtigen Zusatz kleiner Eisstückchen vervollständigt. Krystallisiert man das abfiltrirte Combinationsproduct aus Alkohol um, so gewinnt man gelbe Nadelchen, die bei 105° schmelzen und in den gewöhnlichen Mitteln, wiederum Ligroin ausgenommen, löslich sind. Es zeigt die Bülow'sche Reaction nicht, wird von verdünnten Alkalilaugen in der Kälte nicht aufgenommen.

lässt sich in ihnen dagegen beim Erwärmen unter Gelbfärbung und Zersetzung.

Die Analyse ergiebt, dass bei der Kuppelung der Componenten keine von den Acylgruppen abgespalten worden ist, und mit ihr stimmt die Beobachtung überein, dass, wenn man $\frac{1}{2}$ den [Anilin-azo]-*p*-Nitrobenzoyl-benzoyl-essigester einige Zeit mit verdünntem Ammoniak digerirt und die entstandene Lösung dann ansäuerst, man unter Abspaltung der Benzoylgruppe den früher besprochenen [Anilin-azo]-*p*-nitrobenzoylessigester erhält. Seine Zusammensetzung entspricht also dem Formelbild:



0.1611 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0643 g H_2O . — 0.1126 g Sbst.: 9.4 ccm N (24°, 736 mm).



**141. Fr. Fichter und Ferdinand Sonneborn:
Über Vinylsägsäure.**

(Eingegangen am 25. Februar 1902.)

Vor einigen Jahren zeigten Fichter und Krafft¹⁾), dass bei der Destillation der β -Oxyglutarsäure im Vacuum neben Glutaconsäure in reichlicher Menge eine Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ entsteht, für welche auf Grund ihrer Untersuchungen nur die Formel der Vinylsägsäure in Betracht kommt. Dieselbe Säure wurde auch von Ssemenoff²⁾ und von J. Wislicenus³⁾ aus der β -Bromglutarsäure gewonnen.

Die auffallendste Eigenschaft der Vinylsägsäure von Fichter und Krafft war ihre grosse Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure: die Uebereinstimmung machte sich namentlich auch in dem Punkte geltend, dass in der (aus $\frac{1}{2}$ nicht ganz sorgfältig gereinigter β -Oxyglutarsäure dargestellten) Vinylsägsäure immer kleine Mengen von fester Crotonsäure nachgewiesen wurden. Nun hat aber J. Wislicenus⁴⁾ ein Verfahren beschrieben, um aus der gewöhnlichen, crotonsäure-

¹⁾ Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Bern, 1898, 62; Arch. soc. phys. nat. Genève [4] 6, 402; Chem. Centralbl. 1898 II, 1011; diese Berichte 32, 2799 1899.

²⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 28.

³⁾ Diese Berichte 32, 2047 [1899].

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1897, II, 259.