

die augenblicklich etwas fremdartige Anschauungsweise, wonach Sulfosäuren aromatischer Basen die Sulfogruppe nicht nothwendig im Kern enthalten können, sondern auch an Stickstoff gebunden gewöhnt hat, sich eine grössere Zahl der bekannten, hierher gehörigen Sulfosäuren als Repräsentanten der letzteren Gruppe erweisen werden; denn es liegt gar kein Grund vor anzunehmen, dass beim Behandeln aromatischer Basen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe in den Kern treten müsse. So ist z. B. die eben erwähnte Amidophenolsulfosäure von Schmitt und Bennewitz, der man, wie erwähnt, die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$  geben muss, von ihren

Entdeckern auch aus Amidophenol und Schwefelsäure gewonnen worden.

Eine solche Constitution würde hier und in allen ähnlichen Fällen als bewiesen zu erachten sein, sowie es gelingt, durch Behandeln mit Säuren oder mit Alkalien die Sulfogruppe unter Ersatz durch Wasserstoff, also durch Regenerirung der zu Grunde liegenden Base abzuspalten.

Näheres über die angeführten Reactionen wird in einer ausführlichen Abhandlung, welche baldmöglichst an anderem Orte erscheinen soll, mitgetheilt werden. In derselben ist auch darüber zu berichten, wie salpetrige und schweflige Säure in saurer Lösung auf einander einwirken und was für Schlüsse aus dieser Reaction für die Chemie des Bleikammerprocesses zu ziehen sind.

Berlin, II. chemisches Universitätslaboratorium.

### 128. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. März.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass man aus Oxalester und Essigester durch die Einwirkung von Natrium einen neuen Keton-säureester — den Oxalessigester — erhalten kann. Weitere Versuche haben ergeben, dass sich diese Reaction nach verschiedenen Richtungen hin ausdehnen lässt.

Zunächst ist es möglich, in den Oxalester nicht nur ein, sondern auch zwei Moleküle Essigester mittelst Natrium einzuführen. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

hiebei entstehende neue Verbindung ist der von Fittig und Daimler<sup>1)</sup> jüngst beschriebene Ketipinsäureester.

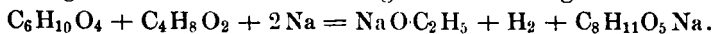
Es stellte sich ferner heraus, dass sich mit derselben Leichtigkeit wie Essigester auch andere Ester, z. B. der Phenylessigester, mit Oxalester verbinden lassen. Die entstehenden Producte werden substituirte Oxalessigester sein, welche bei der Verseifung in Kohlensäure, Alkohol und Substitutionsproducte der Brenztraubensäure zerfallen werden. Es gelang in der That auf diesem Wege die Synthese der Phenylbrenztraubensäure.

Aber auch an Stelle des Oxalesters können andere Ester zu Synthesen benutzt werden. So liefert die Reaction zwischen Phtal säureester und Essigester bei Gegenwart von Natrium neue Producte von merkwürdigen Eigenschaften, deren Constitution aufzuklären indess noch nicht gelungen ist.

### I. Oxalester und Essigester.

#### Synthese des Ketipinsäureesters.

Bei der Synthese des Oxalessigesters (a. a. O.) wurden, wie angegeben, Oxalester und Essigester im Verhältniss von je einem Molekül mit der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Reaction gebracht. Es ist aber von grossem Vortheil, doppelt soviel Natrium anzuwenden, so dass man beispielsweise eine Lösung von 20 g Oxalester in 80 g Aether mit 6.3 g Natrium versetzt und 12 g Essigester langsam hinzutropfen lässt. Die Ausbeute verdoppelt sich dadurch nahezu und bleibt dann nicht sehr weit hinter der theoretischen zurück. Der Grund hiezu liegt wohl darin, dass der austretende Alkohol sich mit der Hälfte des Natriums zu Natriumalkoholat verbindet. Der Oxalessigester entsteht also nach folgender Gleichung:



(Oxalester) (Essigester)

(Natriumoxalessigester.)

Es lag nun nahe, durch Anwendung einer verdoppelten Menge von Natrium und Essigester zwei Moleküle des letzteren mit dem Oxalester zu verbinden, und es gelingt in der That, in folgender Weise zu einem anderen Product zu gelangen.

10 g Oxalester werden in 40 g trockenem Aether gelöst und 6.3 g Natrium in Drahtform hinzugegeben. Zu dieser Mischung lässt man langsam 12—14 g Essigester zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich sehr dunkel und setzt einen schwarzen Schlamm ab. Ist aller Essigester eingetragen, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt bis zum Aufhören der Gasentwicklung stehen. Hierauf giebt man unter guter Kühlung und stetem Schütteln soviel Wasser zu, dass sich die braun gefärbte wässrige Lösung leicht von der farb-

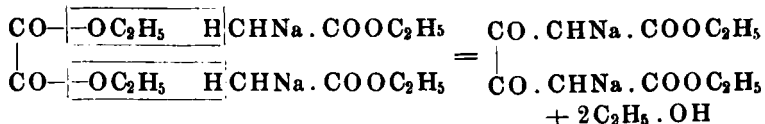
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 202.

losen ätherischen Schicht trennen lässt. Die erstere wird dann unter Vermeidung von Erwärmung angesäuert. Meist scheidet sich dabei ein krystallinischer Körper ab, welcher sich durch öfteres Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether in grösserer Ausbeute erhalten lässt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er farblose blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77° und der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_6$ .

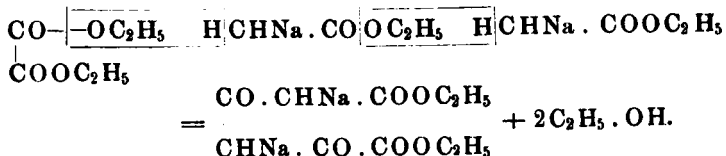
	Gefunden	Berechnet
C	51.80	52.17 pCt.
H	6.15	6.09 „

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid die intensiv rothe Färbung; in Aether und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, in warmem Alkohol ebenso, weniger in kaltem. Diese Eigenschaften kennzeichnen den von Fittig und Daimler<sup>1)</sup> aus Oxalester, Monochloressigester und Zink erhaltenen Ketipinsäureester.

Seine Entstehung nach der beschriebenen Reaction kann unter Zuhülfenahme des hypothetischen Natriumessigesters in zweierlei Weise erklärt werden:



oder



Welche der beiden Formeln die richtige ist, lässt sich danach nicht entscheiden. Weitere Versuche über diesen Ester werde ich nicht anstellen, da die HH. Fittig und Daimler ihre Arbeiten noch nicht abgeschlossen haben.

## II. Oxalester und Phenylessigester. Synthese der Phenylbrenztraubensäure.

In derselben Weise wie Essigester wirken bei Gegenwart von Natrium sehr viele andere Säureester auf den Oxalester ein. Ich beschreibe hier nur die Einwirkung des Phenylessigesters, weil dieser Versuch zu einer Synthese der Phenylbrenztraubensäure geführt hat, über welche sich kürzlich eine Debatte zwischen J. Plöchl<sup>2)</sup> und E. Erlenmeyer jun.<sup>3)</sup> entsponnen hat.

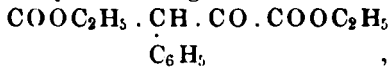
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 202.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3167.

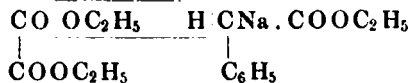
<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2576.

Der Phenylessigester lässt sich nach Versuchen, welche Hr. Hauff im hiesigen Laboratorium unternommen hat, leicht und in beliebiger Menge darstellen, wenn man das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid erhaltene Nitril in Alkohol löst, unter Erwärmung Salzsäuregas einleitet und den Ester in bekannter Weise reinigt.

Zu einer Lösung von 10 g Oxalester in 40 g trockenem Aether werden 3.2 g Natrium in Drahtform gegeben und zu der Mischung 12 g Phenylester tropfenweise zugemischt. Die Reaction verläuft wie die Einwirkung des Essigesters, und es resultirt eine dunkle Flüssigkeit, welche man direct unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt. Der abgehobenen ätherischen Schicht entzieht verdünnte Natronlauge ein röthlich gefärbtes Oel von sauren Eigenschaften, welches man aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ansäuern und Schütteln mit Aether isolirt. Es ist sehr dickflüssig und lässt sich schwer reinigen, da es sich beim Destilliren zersetzt. In Alkali löst es sich leicht, in Wasser ist es unlöslich, von Alkohol und Aether wird es äusserst leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. Ohne Zweifel ist diese Verbindung der Phenyloxaleessigester von der Formel



dessen Natriumverbindung nach dem folgenden Schema entstehen müsste (wenn man auch hier die Bildung eines unbeständigen Natriumphenylessigesters voraussetzen darf):



Dieser Ester muss sich nach den beim Oxaleessigester gemachten Erfahrungen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und Phenylbrenztraubensäure spalten lassen; die Umwandlung erfolgt thatsächlich in diesem Sinne.

Der Phenyloxaleessigester löst sich bei längerem Kochen mit 10 proc. Schwefelsäure bis auf einen geringen harzigen Rückstand langsam und unter schwacher Gasentwicklung auf. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt, welche aus siedendem Chloroform in Form glänzender Blättchen auskrystallisiren.

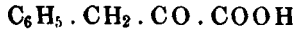
Die neue Verbindung ist eine Säure von der erwarteten Formel  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	66.06	65.85 pCt.
H	4.95	4.87 »

Sie schmilzt bei  $153^\circ$  unter schwacher Gasentwicklung, ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Chloroform und Benzol, schwerer in den kalten Flüssigkeiten, nicht sehr leicht in

heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief dunkelgrüne Färbung.

Ganz auf demselben Wege, wie die Brenztraubensäure aus Oxal-ester und Essigester<sup>1)</sup>, ist diese Säure aus Oxalester und Phenyl-essigester entstanden, und ich stehe desshalb nicht an, ihr die Con-stitutionsformel



zuzuschreiben.

Um sicher zu gehen, stellte ich das Phenylhydrazinderivat dar, welches für die Brenztraubensäure so charakteristisch ist.

Versetzt man die verdünnt alkoholische Lösung der Phenylbrenztraubensäure mit einer Lösung der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins, so bildet sich unter denselben Erscheinungen wie bei der Brenztraubensäure ein Niederschlag. Derselbe krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen, gelblichen Nadelchen, welche die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$  haben.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$
C	70.66	70.87 pCt.
H	5.69	5.51 »
N	10.92	11.02 »

Bei 160—161° schmilzt dieses Product unter lebhafter Gasentwicklung. Es ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, wird von Aether wenig aufgenommen, löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol. Aus Benzol, Chloroform und verdünntem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Vermuthlich ist es identisch mit dem Phenylhydrazinderivat der Plöchl'schen Phenylglycidsäure<sup>2)</sup>, dessen Existenz E. Erlenmeyer jun. erwähnt. Denn es scheint nach diesen Ergebnissen in der That, als sei die Phenylglycidsäure von Plöchl nichts anderes als Phenylbrenztraubensäure, welche Ansicht E. Erlenmeyer jun. vertritt. Die Eigenschaften der von mir gewonnenen Phenylbrenztraubensäure stimmen mit den von Plöchl für seine Säure angegebenen überein, soweit ich den Vergleich verfolgen konnte.

### III. Phtalsäureester und Essigester.

Phtalsäureester wirkt selbst bei 100° nicht auf Natrium ein; sobald jedoch Essigester hinzukommt, tritt er in Reaction.

Werden 10 g Phtalsäureester mit 2 g Natrium in Drahtform versetzt und zu dieser Mischung bei Wasserbadtemperatur allmählich 7 bis 10 g Essigester (ein Ueberschuss) hinzugefügt, so entsteht eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2815.

gelbe, feste Masse, welche nach dem Erkalten mit Aether gewaschen wird. Dieselbe ist eine Natriumverbindung, welche sich in heissem Wasser löst. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern in der Kälte eine krystallisirte Säure, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist, aus heissem Ligroin in glänzenden, gelben Nadelchen krystallisirt und die empirische Zusammensetzung  $C_9H_6O_2$  besitzt.

	Gefunden		Berechnet
C	73.68	73.93	73.97 pCt.
H	4.43	4.46	4.11 >

Die Säure schmilzt bei  $130-132^\circ$ ; ihre Salze sind meist intensiv gelb gefärbt, das Silbersalz ist ein gelber, in heissem Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag, der in Nadelchen krystallisirt, das Eisensalz ist dunkelroth. Mit salpetriger Säure liefert sie einen gelben Nitrosokörper, mit salzsaurem Phenylhydrazin ein gut charakterisirtes Derivat. Letzteres wurde genauer untersucht. Versetzt man die verdünnt alkoholische Lösung der Säure  $C_9H_6O_2$  mit der einem Molekül entsprechenden Menge salzsauren Phenylhydrazins, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Zur Analyse wurde er durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt und stellt dann mikroskopisch kleine Nadelchen dar, welche die Zusammensetzung  $C_9H_6O(N_2H \cdot C_6H_5)$  besitzen.

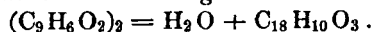
	Gefunden	Ber. auf $C_{15}H_{12}N_2O$
C	76.41	76.27 pCt.
H	5.09	5.08 >
O	11.98	11.86 >

Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei  $162-163^\circ$  unter Zersetzung. Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure ist aber ihre Unbeständigkeit gegen Wasser. Wird sie nämlich längere Zeit mit demselben gekocht, so geht sie vollständig in eine neue Säure über, welche fast unlöslich in allen Lösungsmitteln ist. Reinigt man diese möglichst durch Auskochen mit Eisessig, so stellt sie ein gelbes Pulver dar, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen, schön ausgebildeten, rhombischen Täfelchen besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei  $206-208^\circ$ , bei welcher Temperatur eine völlige Zersetzung stattfindet.

Die Analyse ergab die Formel  $C_{18}H_{10}O_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	78.71	78.83 pCt.
H	3.96	3.65 >

Somit wäre die Säure nach folgender Gleichung entstanden:



Sämmtliche Salze dieser Säure sind auffallend gefärbt. Alkali- und Ammoniaksalze sind intensiv violett und leicht löslich; Baryum-

und Calciumsalz erhält man als ebenso gefärbte Niederschläge; das Silbersalz ist ein dunkelrothes, amorphes Pulver; das Zinksalz ist intensiv blauviolett, das Kupfersalz ist tiefblau u. s. w.

Ueber die Constitution dieser Producte und ihre Entstehung aus Phtalsäureester und Essigester wage ich noch keine Vermuthung auszusprechen, bis weitere Versuche den Vorgang klären.

Die Arbeiten über die Vereinigung verschiedener Ester durch Natrium werden fortgesetzt.

### 129. G. Kraemer und W. Böttcher: Ueber die Beziehungen des Erdöls zu den Kohlenwasserstoffen der Braun- und Steinkohlentheeröle.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn G. Kraemer.)

Die schon vor mehreren Jahren begonnene, wesentlich technische Zwecke verfolgende Untersuchung einer Reihe von Erdölen, speciell der in Deutschland vorkommenden am Tegernsee, in Oelheim und bei Pechelbronn, deren erste Ergebnisse in einem im Verein für Gewerbeleiss gehaltenen Vortrage von G. Kraemer<sup>1)</sup> mitgetheilt sind, hat in ihrem weiteren Fortgang Resultate ergeben, die auch in wissenschaftlicher Beziehung einiges Interesse beanspruchen dürften, weshalb wir in Nachstehendem darüber berichten möchten.

Zum besseren Verständniss sei es erlaubt, auf einige der schon in dem Vortrage enthaltenen Angaben zurückzugreifen.

Die deutschen Erdöle hatten sich gleich den schon vielfach untersuchten pennsylvanischen, russischen und galizischen Oelen als ein Gemisch zweier Körperklassen erwiesen, von denen die Eine aus Kohlenwasserstoffen besteht, die beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte wenigstens intact bleibt, während die Andere bis auf geringe Beimengungen, welche polymerisirt oder zerstört werden, sich in den Säuren auflöst unter Bildung von Sulfonsäuren bezw. Nitroproducten.

Ausser den Kohlenwasserstoffen fanden sich nur noch geringe Mengen organischer Säuren und Schwefelverbindungen, während stickstoffhaltige Körper in keinem der Erdöle nachgewiesen werden konnten.

<sup>1)</sup> Verhandlg. d. Gewerbeleisses 1885, pag. 288 u. f.