Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a./S.

Ueber einige Derivate des Acetessigesters ;

von *Reinhold Schönbrodt**).

Versuche, für synthetische Reactionen statt der Natrium-
verbindung die so leicht darzustellende und handlichere Kupfer-
verbindung des Acetessigesters anzuwenden, zeigten, daß die
letztere sich vielfach anders verhält als das Natriumsalz ;
während z. B. dieses, wenn man das Natrium durch Jod
wegnimmt, hauptsächlich in Diacetbernsteinsäureester übergeht,
wird bei Einwirkung von Jod auf Kupferacetessigester das
Kupfer nicht nur eliminirt, sondern zugleich durch Jod er-
setzt, indem Monojodacetessigester entsteht :

Da man nach diesem Verhalten des Kupferacetessigesters
gegen Jod erwarten durfte, mittelst dieses Kupfersalzes ver-
schiedentlich substituirte Acetessigester von übereinstimmender
Constitution zu gewinnen, so veranlafte mich Herr Professor
Volhard die Einwirkung der Halogene, sowie des Schwefels
und Phosphors auf den Kupferacetessigester zu untersuchen.

Bezüglich unserer Kenntnifs substituirter Acetessig-
ester sei kurz folgendes erwähnt. Ein Jodacetessigester ist
noch nicht bekannt; dem Monochloracetessigester wird die
Constitution $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ zugeschrieben, wäh-
rend man für den Bromacetessigester die Zusammensetzung
 $\text{CH}_3\text{Br}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ annimmt. Für den Cyanacetessigester
stellten seine Entdecker **) die Formel $\text{CH}_3\text{COCHCyCOOC}_2\text{H}_5$

*) Aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. Halle a./S. 1888.

) Haller und Held, Compt. rend. **95, 325.

auf, aber noch neuerdings nimmt James *) an, das Cyan ersetze ein Wasserstoffatom des Methyls :

In der That läßt die bisherige Darstellungsweise dieser substituirten Acetessigester die Frage offen, welches Wasserstoffatom des Acetessigesters durch das Halogen substituiert wird. Den Monochloracetessigester erhielt Allihn **) durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigester, Mewes ***) ganz neuerdings durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf Acetessigester, und der Monobromacetessigester wurde von Duisberg †) durch Einwirkung von Brom auf Acetessigester dargestellt. Es ist klar, daß in diesen Fällen das Halogenatom ebenso wohl in das Methyl als in das Methylen des Acetessigesters eintreten kann. Auch der Umstand, daß der gechlorte Acetessigester bei der Verseifung Monochloressigsäure liefert, bietet keinen Beweis dafür, daß derselbe Acetylchloressigester, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOR}$, ist, denn ein Chloracetylessigester, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, muß bei analoger Verseifung ebenfalls Monochloressigsäure liefern. Für die angenommene Constitution des Bromacetessigesters wird als Beweis sein Verhalten gegen metallisches Natrium oder alkoholisches Ammoniak angegeben. Unter Bromwasserstoffabspaltung vereinigen sich dabei die Reste von 2 Mol. Bromacetessigester zu Succinylbernsteinsäurediäthylester :

*) Diese Annalen **240**, 61.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11, 568.

***) Diese Annalen **245**, 58.

†) Daselbst **213**, 133.

Indessen kann auch diese Reaction nicht über die Stellung des Broms entscheiden, da ein Acetyl bromessigester, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bei gleicher Behandlung wohl ebenfalls Succinylbernsteinsäureester geben würde :

Der Cyanacetessigester ist von James *) durch Umsetzung von Chloracetessigester mit Cyankalium dargestellt; die Frage nach seiner Constitution entscheidet sich also mit der Aufklärung derjenigen des Chloracetessigesters.

Einen Nitrosoacetessigester von der Constitution $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NO})\text{COOR}$ hat V. Meyer **) durch Behandeln von Acetessigester mit salpetriger Säure dargestellt, und schliesslich hat unlängst Buchka ***) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Natracetessigester einen Schwefelacetessigester

erhalten.

Chloracetessigester.

Der Kupferacetessigester ist zuerst von Conrad †) dargestellt worden. Duisberg ††) giebt an, man erhalte ihn am bequemsten, wenn man eine alkoholische Lösung von Acetessigester mit einer concentrirten wässrigen Kupferacetatlösung im Ueberschufs versetzt. Auf diese Weise fällt

*) Diese Annalen **240**, 61.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 2076.

***) Daselbst **18**, 2090.

†) Diese Annalen **188**, 269.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 297.

jedoch nur 50 pC. der theoretischen Menge an Kupferacetessigester nieder und man muß, um den übrigen Theil zu erhalten, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiren. Man verfährt daher besser nach der Angabe von Conrad und Guthzeit*).

Der bei 100° scharf getrocknete und darauf fein gepulverte Kupferacetessigester wurde in soviel Chloroform vertheilt, daß ein dünner Brei entstand. In diese Mischung wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die grüne Farbe des Kupferacetessigesters verschwunden und alles Kupfer in graues Chlorkupfer verwandelt war. Da die Reaction Wärme entwickelt, wenn gleich nicht sehr beträchtlich, so wurde durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt. Das sich schnell absetzende Chlorkupfer wurde abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Es färbt sich mit Natronlauge blau, ist also das Cuprichlorid CuCl_2 . Das Filtrat wurde mit wässriger Soda-lösung geschüttelt, bis seine saure Reaction verschwunden war, getrocknet und dann das Chloroform bezw. der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein gelbes, sehr stechend riechendes Oel, das bei einigem Stehen noch etwas Kupferchlorid abschied. Von diesem abfiltrirt, wurde es der Destillation unterworfen. Nach einem Vorlauf unter 100° ging die Hauptmenge des Oels zwischen 190 und 195° über, der Rückstand zersetzte sich dann unter Abscheidung von Kohle und Salzsäureentwicklung. Die zwischen 190 und 195° übergegangene Fraction wurde nochmals destillirt, und es wurde so ein constant bei 193 bis 195° siedendes Haupt-product erhalten und zwar aus 40 g Kupferacetessigester 28 g, bei einer zweiten Operation, wo ich 87 g Kupferacetessigester anwandte, 60 g.

0,3177 g lieferten 0,2863 Chlorsilber, entspr. 0,0708 Chlor.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 21.

	Berechnet für $C_6H_9ClO_3$	Gefunden
Cl	21,6	22,28.

Der so erhaltene Körper stimmt in Siedepunkt und Zusammensetzung mit dem von Allihn beschriebenen Monochloracetessigester überein.

Er stellt ein farbloses Oel von zuerst angenehmem, dann aber sehr stechenden Geruch dar. Sein Dampf greift die Augen auf's heftigste an. In Wasser ist der Ester schwer, leicht dagegen in Alkohol und Aether löslich. Mit Eisenchlorid färbt er sich intensiv violett. Er siedet bei 193° , aber nicht ohne Zersetzung, denn bei jeder Destillation bleibt viel Kohle im Destillationskölbchen zurück. Bei Einwirkung von Chlor geht er in Dichloracetessigester über. Setzt man zu dem Ester alkoholische Kalilösung, so tritt Erwärmung ein, und nach einiger Zeit ist die Masse zu einem krystallinischen Brei von monochloressigsäurem Kali erstarrt. Man darf aber dabei keinen Ueberschufs von Kali anwenden, sonst wird sofort Chlorkalium abgeschieden. Wenn man die alkoholische Lösung des Esters mit einer concentrirten, wässerigen Kupferacetatlösung versetzt, so scheiden sich ölige Tropfen ab, die sich nach einiger Zeit in grüne Krystalle verwandeln. Der so erhaltene Kupferchloracetessigester

bildet aus Alkohol umkrystallisirt schöne, glänzende, grüne Nadeln, aus Benzol dagegen unansehnliche Krystalle. Er kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden.

0,3626 g gaben 0,0738 Kupferoxyd, entspr. 0,05885 Cu.

0,1992 g lieferten 0,1484 Chlorsilber, entspr. 0,0367 Chlor.

	Berechnet für $(C_6H_8ClO_3)_2Cu$	Gefunden
Cu	16,15	16,20
Cl	18,20	18,43.

Aus dem Allihn'schen Monochloracetessigester hat Pröpper *) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure den *Chloroximidoessigäther* $\text{CCl}(\text{NOH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ dargestellt. Der Chloracetessigester wird zunächst in Essigsäure und Chloressigsäure gespalten,

erstere wird augenblicklich von der Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, und die hierbei entstehende salpetrige Säure wirkt im status nascendi auf den Chloressigäther ein :

Der von mir aus dem Kupferacetessigester dargestellte Monochloracetessigester gab nach Pröpper's Vorschrift behandelt dieselben Producte. Neben Oxalsäure erhielt ich schöne, weisse, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 80° .

0,2865 g gaben 0,2668 Chlorsilber, entspr. 0,0660 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NClO}_3$	
Cl	23,43	23,04.

Zum Vergleich stellte ich mir schliesslich noch nach Allihn's Vorschrift durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigester den Monochloracetessigester dar. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Ich erhielt aus 40 g Acetessigester 47 g Chloracetessigester vom Siedepunkt 190 bis 195° , also 94 pC. der theoretischen Ausbeute. Bei der Darstellung des Chloracetessigesters aus dem Kupferacetessigester habe ich höchstens 70 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten können. Der Allihn'sche Chloracetessigester erwies sich als völlig identisch mit dem meinigen.

Lässt man das Chlor länger auf den Kupferacetessigester einwirken, als oben angegeben, so wird das hellbraune Kupferchlorid ockergelb gefärbt und es beginnt Salzsäure zu entweichen. Bei einem zweiten Versuche liefs ich Chlor so lange auf 50 g in Chloroform suspendirten Kupferacetessigester

*) Diese Annalen **222**, 50.

einwirken, bis die ganze Masse des abgeschiedenen Chlorkupfers ockergelb gefärbt war. Die chloroformische, stark rauchende Lösung wurde abfiltrirt und auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit. Es hinterblieb eine dunkle Flüssigkeit, welche fraktionirt wurde. Der Vorlauf bestand zum größten Theil aus Chloroform und gab beim zweiten Destilliren noch 3 g höher siedendes Product, dann ging ein Theil zwischen 190 und 200°, und der übrige gröfsere Theil zwischen 200 und 205° über. Durch nochmaliges Fractioniren wurden 10 g vom Siedepunkt 195 bis 198° und 18 g vom Siedepunkt 205° erhalten. Das letztere Product erwies sich als Dichloracetessigester $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, während der niedriger siedende Theil ein Gemenge von Di- und Monochloracetessigester darstellte.

0,2432 g des bei 205° siedenden Productes gaben 0,3455 Chlorsilber, entspr. 0,0855 Chlor.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$	Gefunden
Cl	35,6	35,11.

Der so erhaltene Dichloracetessigester stimmt im Siedepunkt mit dem von Conrad *) durch Einleiten von Chlor in Acetessigester, sowie von Allihn durch Einwirkung von 2 Moleculen Sulfurylchlorid auf Acetessigester dargestellten Dichloracetessigester überein. Wie dieser bildet er keine Kupferverbindung.

Das Chlor wirkt demnach auf den Kupferacetessigester so ein, dafs es unter Bildung von Kupferchlorid an die Stelle des Kupfers tritt, wodurch Monochloracetessigester entsteht.

$$(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cu} + 4\text{Cl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COCHClCOOC}_2\text{H}_5.$$

Bei weiterer Einwirkung des Chlors wird der Monochloracetessigester durch Substitution in Dichloracetessigester verwandelt :

*) Diese Annalen **186**, 232.

Bromacetessigester.

Die Einwirkung von Brom auf Kupferacetessigester erfolgt in demselben Sinn wie diejenige des Chlors : Das Kupfer wird eliminirt und Brom tritt an seine Stelle, indem Monobromacetessigester entsteht, gemäß der Gleichung :

Der bei 100° getrocknete und fein zerriebene Kupferacetessigester wurde in nicht zu wenig Chloroform suspendirt und dazu Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, langsam unter Umschütteln zugegeben. Der Kupferacetessigester färbte sich dunkel, welche Farbe indeß schnell in weiß überging. Je mehr Brom zugegeben wurde, um so weniger schnell verschwand die bei jedem neuen Zusatz von Brom eintretende Schwärzung; zuletzt blieb das abgeschiedene Bromkupfer schwarz und setzte sich schnell zu Boden; die darüber stehende chloroformische Lösung war nicht mehr grün gefärbt; die Reaction wurde daher als beendet angesehen. Bei langsamem Zusatz des Broms war die Wärmeentwicklung kaum bemerkbar, sodaß es nicht nöthig war zu kühlen. Nach dem Filtriren und Abtreiben des Chloroforms hinterblieb eine gelbrothe Flüssigkeit, die oft noch etwas Bromkupfer gelöst enthielt, dasselbe aber bei einigem Stehen bald abschied.

Zur Zersetzung von 20 g Kupferacetessigester waren, ganz im Sinne obiger Gleichung, 15 g Brom nöthig. Bei einem zweiten Versuche wurden 50 g Kupferacetessigester von 37 g Brom zersetzt und daraus 60 g Rohproduct erhalten. Die Menge des schwarzen, an der Luft grün werdenden Bromkupfers betrug 20 g. Dasselbe färbte sich mit Natronlauge rothgelb, war also das Bromür CuBr.

Das erhaltene Oel wurde der Destillation unterworfen. Bei gewöhnlichem Luftdruck ging die Hauptmenge zwischen 210 und 215° über, jedoch unter Zersetzung, denn das Destil-

lat war gelb gefärbt und rauchte stark an der Luft und im Destillationskolben hinterblieb viel Kohle.

Im luftverdünnten Raume dagegen siedet der Körper ohne Zersetzung und zwar unter einem Druck von 51 mm bei 125°. Das Destillat ist vollkommen farblos, im Kolben nicht viel schwarzer Rückstand.

0,2953 g gaben 0,2643 Bromsilber, entspr. 0,1125 Brom.

	Berechnet für $C_6H_9BrO_3$	Gefunden
Br	38,28	38,10.

Die Flüssigkeit ist also reiner Monobromacetessigester, dem nach seiner Entstehung aus Kupferacetessigester nur die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ zukommen kann, wenn man nicht, wozu kein Grund vorhanden ist, moleculare Umlagerungen annehmen will.

Der Monobromacetessigester stellt ein vollkommen farbloses Oel von stechendem Geruch dar, dessen Dampf die Augen heftig angreift. Er siedet bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung zwischen 210 und 215°, bei 51 mm Druck dagegen unzersetzt bei 125°. Bei längerem Stehen färbt er sich dunkel. Er ist kaum löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Seine Lösungen färben sich mit Eisenchlorid rosenroth. Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit concentrirter wässriger Kupferacetatlösung einen grünen krystallinischen Niederschlag von Kupferbromacetessigester :

Derselbe kann bei 100° getrocknet werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. Er ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt besonders aus ersterem Lösungsmittel in schönen sternförmig gruppirt grünen Nadeln.

0,3029 g gaben 0,0519 Kupferoxyd, entspr. 0,0414 Cu und 0,2352 Bromsilber, entspr. 0,1001 Br.

	Berechnet für (C ₆ H ₅ BrO ₃) ₂ · Cu	Gefunden
Cu	13,15	13,66
Br	33,4	33,05.

Der aus dem Kupfersalz bereitete Bromacetessigester verhält sich in allen Stücken genau so wie der unmittelbar aus Acetessigester und Brom entstehende, den ich zum Vergleich nach den Angaben Duisberg's *) dargestellt habe; namentlich liefert er ganz wie der letztere mit alkoholischem Ammoniak oder mit Natrium den bei 126° schmelzenden Succinylobernsteinester; aus 5 g meines Bromacetessigesters erhielt ich 1 g Succinylbernsteinsäureäther. Dabei machte ich die Beobachtung, daß sich die Ausbeute verbessert, wenn man nicht allzuviel Natrium zusetzt, sondern eher etwas Bromacetessigester unzersetzt läßt; bei überschüssigem Natrium erhält man leicht statt der Krystalle braune harzige Massen.

Dibromacetessigester.

Aus der Kupferverbindung des Bromacetessigesters wird durch Brom abermals das Kupfer eliminirt und man erhält gemäß der Gleichung :

$(\text{CH}_3\text{COCBrCOOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cu} + 3\text{Br} = \text{CuBr} + 2\text{CH}_3\text{COCBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$,
den Dibromacetessigester, welcher ebenfalls schon von Duisberg **) durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetessigester dargestellt worden ist.

Aus einer Mischung von Bromacetessigester und wässriger Kupferchloridlösung wurde mit der berechneten Menge Ammoniak der Kupferbromacetessigester niedergeschlagen; nach dem Trocknen in Chloroform vertheilt, wurde er mit chloroformischem Brom versetzt. Die Reaction verläuft genau wie bei der Zersetzung des Kupferacetessigesters durch Brom.

*) Diese Annalen **213**, 152.

) Daselbst **213, 143.

Es scheidet sich schwarzes Kupferbromür ab, das sich sowie die Reaction beendet ist, leicht zu Boden setzt und abfiltrirt wird. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine trübe, braunrothe Flüssigkeit, welche bei einem Druck von 51 mm bei 180° siedete. Das Destillat ist zwar vollkommen farblos, indessen scheint doch bei der Destillation etwas Zersetzung eingetreten zu sein.

0,2575 g gaben 0,3617 Bromsilber, entspr. 0,1348 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{BrO}_3$
Br	55,5	38,28
		52,4.

Immerhin geht aus der Analyse mit Sicherheit hervor, daß sich bei der Zersetzung des Kupferbromacetessigesters durch Brom ein Dibromacetessigester gebildet hat. Derselbe muß die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{COBr}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ besitzen. Er stellt ein farbloses Oel von sehr stechendem Geruch dar, das sich nach kurzer Zeit dunkel färbt. In Wasser ist es sehr wenig löslich, und die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrothe Färbung.

Jodacetessigester.

Zur Darstellung des Monojodacetessigesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wurden 15 g gepulverter, trockner Kupferacetessigester in viel Aether vertheilt, so daß ein dünner Brei entstand. Hierzu wurde Jod, in Aether gelöst, in kleinen Portionen zugegeben. Die Farbe des Jods verschwand sofort, indem sich Kupferjodür bildete. 6 g Jod (1 Atom Jod auf 1 Mol. Kupferacetessigester) waren indeß nicht hinreichend, um den Kupferacetessigester zu zersetzen. Erst nach Zusatz von 17 g Jod (entspr. 3 Atomen Jod auf 1 Mol. Kupfersalz) war alles Kupfer in Kupferjodür verwandelt. Die Einwirkung des Jods fand augenblicklich statt, so daß die Umsetzung in wenigen Minuten vollendet war; Wärmeentwicklung war dabei nicht zu bemerken. Das gebildete Kupferjodür

wurde abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Von dem Filtrat wurde der Aether abdestillirt, wonach ein braunes Oel zurückblieb, das noch etwas Kupferjodür sowie freies Jod enthielt. Nachdem es durch Schütteln mit molecularem Silber vom Jod befreit war, stellte es ein gelbgrünes Oel dar, das weder zum Erstarren gebracht, noch durch Destillation gereinigt werden konnte. Die Ausbeute betrug 20 g.

Die Analysen dieses Oeles deuten darauf hin, dafs es der Hauptmenge nach Monojodacetessigester ist :

1. 0,2045 g gaben 0,1836 Jodsilber, entspr. 0,0992 Jod.
2. 0,9155 g " 0,801 " " 0,433 "
3. 0,3152 g " 0,2978 " " 0,1609 "

	Berechnet für $C_6H_9JO_3$	Gefunden		
		1.	2.	3.
J	49,6	48,5	47,3	51,00.

Die geringe Uebereinstimmung dieser Analysen erklärt sich aus der Unmöglichkeit, das Rohproduct zu reinigen. Dafs aber das Hauptproduct der Zersetzung des Kupferacetessigesters mit Jod wirklich Jodacetessigester ist, ergibt sich auch daraus, dafs die Mengen des mit einander in Reaction tretenden Kupferacetessigesters und des Jods immer der Gleichung entsprachen :

So erforderten zur vollständigen Zersetzung

50 g Kupferacetessigester	58 g Jod.
38 g "	43 g "
40 g "	46 g "

Das gebildete Kupferjodür entsprach der berechneten Menge, während an Jodacetessigester durchschnittlich 80 bis 85 pC. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden, aus 40 g Kupferacetessigester zum Beispiel 23 g Kupferjodür und 54 g Jodacetessigester.

Auch wenn man den Kupferacetessigester in ätherischer Lösung mit Jod auf dem Wasserbade erwärmt, genügt 1 Atom

Jod nicht, um 1 Mol. Kupferacetessigester zu zersetzen. Bei einem derartigen Versuche wurden 5 g Kupferacetessigester erst durch etwas über 5 g Jod zersetzt, und es entstand ebenfalls Jodacetessigester.

Bei keinem der zahlreich angestellten Versuche wurde die Bildung von Diacetbernsteinsäureester beobachtet, stets entstand der Monojodacetessigester. Dafs nur dieser Körper erhalten wird, ist leicht verständlich, denn Jodacetessigester wirkt auf Kupferacetessigester nicht ein; mit Natracetessigester dagegen tritt er leicht in Reaction, so erklärt sich, weshalb bei der Zersetzung des Natracetessigesters durch Jod Diacetbernsteinsäureester entsteht. Der vielleicht auch hier zuerst gebildete Jodacetessigester setzt sich sofort mit dem überschüssigen Natracetessigester zu Diacetbernsteinsäureester um.

Der Monojodacetessigester $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ stellt, von Kupferjodür und freiem Jod vollständig befreit, ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem, nicht unangenehmen Geruch dar. In Wasser ist er fast gar nicht löslich, leicht dagegen in ätherischen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Das specifische Gewicht des Esters bei 14° ist 1,7053 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Er ist sehr leicht zersetzbar. Bei dem Versuche, ihn im luftverdünnten Raume zu destilliren, trat schon bei 25° Zersetzung ein. Versetzt man den Ester mit alkoholischem Kali, so wird sofort Jodkalium abgeschieden. Die alkoholische Lösung des Jodacetessigesters giebt mit Kupferacetatlösung einen krystallinischen Niederschlag, der sich aber schnell, schon beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzt.

0,4321 g gaben 0,0518 Kupferoxyd, entspr. 0,0413 Cu und 0,4095 Jodsilber, entspr. 0,2213 Jod.

	Berechnet für (C ₆ H ₈ JO ₃) ₂ Cu	Gefunden
Cu	11,0	9,56
J	44,32	51,21.

Einwirkung von Chlorsilber auf Monojodacetessigester.

20 g mit Aether verdünnter Jodacetessigester wurden mit einem grossen Ueberschufs von Chlorsilber auf dem Wasserbade digerirt. Nach einiger Zeit war die Umsetzung vollendet und die von den Silbersalzen abfiltrirte Flüssigkeit völlig jodfrei.

Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde aus dem rückständigen, gelben Oel durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 193 bis 195⁰ siedende, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch erhalten.

0,5226 g gaben 0,4485 Chlorsilber, entspr. 0,1109 Cl.

	Berechnet für C ₆ H ₉ ClO ₃	Gefunden
Cl	21,60	21,23.

Es ist also gemäß der Gleichung :

Monochloracetessigester entstanden. Dieser hat denselben Siedepunkt wie der von Allihn dargestellte und also auch wie der von mir aus dem Kupferacetessigester erhaltene. Wie dieser, giebt er mit Eisenchlorid eine dunkel violette Färbung und mit Kupferacetatlösung einen grünen, krystallinischen Niederschlag von Aussehen und Eigenschaften des oben beschriebenen Kupferchloracetessigesters.

Es entsteht demnach durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigester, von Chlor auf Kupferacetessigester und von Chlorsilber auf Jodacetessigester ein und derselbe Monochloracetessigester, dem mithin die Constitutionsformel CH₃.CO.CHClCOOC₂H₅ zukommen mufs.

Einwirkung von Cyansilber auf Jodacetessigester.

Den Cyanacetessigester bereiteten zuerst Haller und Held*) durch Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Natracetessigester. Sie gaben ihm die Formel $\text{CH}_3\text{COCHCyCOOC}_2\text{H}_5$. James hat neuerdings den Cyanacetessigester durch Wechselwirkung zwischen Cyankalium und Chloracetessigester erhalten und für denselben die Constitution $\text{CH}_2\text{Cy} \cdot \text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ in Anspruch genommen**).

Nachdem durch Vorversuche ermittelt war, daß Cyankalium ohne Einwirkung auf den Jodacetessigester ist, daß dagegen Cyansilber das Jod herausnimmt, wurde eine gröfsere Menge Jodacetessigester in Aether gelöst und auf dem Wasserbade mit Cyansilber digerirt. Hierbei trat starker Geruch nach Blausäure auf. Um alles Jod zu eliminiren, war ein grofser Ueberschuß von Cyansilber, sowie tagelanges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig. Die letzten Spuren von Jod konnten überhaupt nicht entfernt werden, auch nicht beim Erhitzen in absolut alkoholischer Lösung. Schliesslich wurde die ätherische resp. alkoholische Flüssigkeit von dem gebildeten Jodsilber und dem überschüssigen Cyansilber abfiltrirt. Nach dem Abdestilliren der Verdünnungsmittel hinterblieb eine dunkelbraune, nach Cyanwasserstoff riechende Flüssigkeit, aus welcher sich im Vacuum bald zahlreiche goldgelbe, dicke, kurze Nadeln ausschieden. Dieselben zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 126° . Sie sind in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich, und die Lösungen fluoresciren hellblau. Mit Alkalien und Barytwasser färben sich die Krystalle intensiv roth, ebenso färbt sich ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid dunkelroth. In Säuren sind die Krystalle unlöslich. Alle diese Reactionen deuten

*) Compt. rend. **95**, 235.

) Diese Annalen **240, 54.

darauf hin, dafs hier Succinylobernsteinsäureester vorliegt, was auch durch die Analyse Bestätigung fand :

0,3226 g lieferten 0,1854 Wasser und 0,6630 Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_8$	Gefunden
C	56,25	56,04
H	6,25	6,38.

Die stark sauer reagirende Mutterlauge der Krystalle färbte sich fast schwarz und verharzte immer mehr. Eine Probe derselben entwickelte, nach dem Erhitzen mit Salzsäure, mit Kali Ammoniak. Sie enthielt also wahrscheinlich Cyan, indefs gelang es mir nicht, daraus den Cyanacetessigester zu isoliren. Vielmehr schieden sich immer noch Krystalle von Succinylobernsteinsäureäther aus. Auch die Versuche, eines der schön krystallisirenden Salze des Cyanacetessigesters darzustellen, blieben erfolglos.

Es scheint also, dafs bei der Digestion des Jodacetessigesters mit Cyansilber die Umsetzung zum grössten Theil im Sinne folgender Gleichung stattfindet :

Vielleicht wird auch zuerst Cyanacetessigester gebildet, welcher aber sofort in Blausäure und Succinylobernsteinsäureäther zerfällt :

Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetessigester.

Die Nitrokörper der Fettreihe sind bisher fast alle nach der von V. Meyer in die chemische Synthese eingeführten

Methode dargestellt worden, das heisst durch Umsetzung der Halogensubstitute mit Nitriten. Man hat auf diese Weise Nitrokohlenwasserstoffe, sowie einige Nitrocarbonsäuren und deren Ester dargestellt *). Dabei ist man in der Regel von den Jodüren, seltener von den Bromüren ausgegangen. Es lag daher sehr nahe, das Verhalten des Jodacetessigesters gegen Silbernitrit zu prüfen, um auf diese Weise vielleicht den noch unbekannten Nitroacetessigester zu erhalten :

Wenn man den Jodacetessigester ohne Verdünnungsmittel mit Silbernitrit zusammenbringt, so findet zunächst, auch beim Erwärmen, keine Reaction statt; läßt man aber das Gemisch einige Stunden stehen, so tritt eine so heftige Reaction ein, daß das Gefäß zersprengt wird. Ich nahm daher die Umsetzung in einem Verdünnungsmittel vor. 30 g Jodacetessigester wurden in Aether gelöst und mit einem großen Ueberschuß von Silbernitrit zusammengebracht. Die Umsetzung war fertig, als das Gemisch einen Tag lang unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt worden war. Nach dem Abfiltriren der Silbersalze und dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben 12 g eines dicklichen gelbgrünen, völlig jodfreien, aber stickstoffhaltigen Oeles, welches sauer reagierte und in Wasser unlöslich war. Es konnte weder in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, noch bei vermindertem Druck destillirt werden, schon bei schwachem Erwärmen trat Zersetzung unter Blausäureentwicklung ein; sein Stickstoffgehalt ist annähernd der des Nitroacetessigesters.

0,1943 g gaben 12 cbcm feuchtes Stickgas bei 18° und 752 mm Barometerstand, entsprechend 0,01371 g = 7,06 pC. Stickstoff; für einen Nitroacetessigester berechnet sich der Stickstoffgehalt auf 8,0 pC.

*) Diese Annalen **171**, 1; **175**, 143; **180**, 134; Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 167.

Mit Eisenchlorid färbt sich der Körper nicht, dagegen sehr intensiv blutroth mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig. Mit Kupferacetatlösung giebt er keinen Niederschlag, mit alkoholischem Natron eine gelbe, gallertartige, in Wasser sehr leicht lösliche Fällung. Die wässrige Lösung dieser Natronverbindung giebt mit Metallsalzen Niederschläge: mit Chlorbaryum schwachgelb, mit Quecksilberchlorid gelb, mit Kupfersulfat grün, mit Bleiacetat weifs. Der letztere ergab 67,5 pC. Pb, ein Resultat, aus welchem sich kein Schlufs auf seine Zusammensetzung ziehen läfst.

Secundäre Nitrokohlenwasserstoffe, das heisst solche mit der Gruppe $\text{CH}(\text{NO}_2)$, welche ja auch der Nitroacetessigester enthalten müfste, geben mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure intensive Blaufärbung, herrührend von der Bildung von Pseudonitrolen. Eine derartige Reaction gab das Product des Jodacetessigesters mit Silbernitrit nicht.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem Oel eine Amidoverbindung zu erhalten. Nach dem Entfernen des Zinns konnte in der Flüssigkeit indefs nur Ammoniak nachgewiesen werden.

Beim Kochen mit wässriger Natronlauge konnte kein Verseifungsproduct erhalten werden. Die alkalische Lösung enthielt weder Salpetersäure noch salpetrige Säure noch auch Nitromethan. Weder durch Destillation mit Wasserdampf, noch durch Ausschütteln mit Aether konnte aus der Lösung etwas isolirt werden.

Schliesslich wurde versucht, ob der Körper nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ein festes Condensationsproduct liefere. Während mit ersterem nur ein Oel erhalten wurde, gab das Phenylhydrazin in der That eine feste Verbindung. Die Vereinigung des Phenylhydrazins mit dem Oel fand unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, nach kurzem

Stehen war die Mischung völlig erstarrt. Durch Ausziehen mit kaltem Aether und Abpressen wurde das Product von anhaftendem Oel befreit und stellte schliesslich, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schöne orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157° dar. Sie erwiesen sich als identisch mit dem zuerst von Knorr*) dargestellten (1)-Phenyl-(3)-methyl-(4)-isonitroso-(5)-pyrazolon, dem nach Knorr die Constitutionsformel zukommt :

0,1595 g gaben 28,5 cchem Stickstoff bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ und 763 mm Barometerstand, entsprechend 0,033 g Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	
N	20,7	20,69.

Der Körper giebt die für das Phenylmethylnitrosopyrazolon angegebenen charakteristischen Reactionen. Er sublimirt ein wenig beim Erhitzen im Wasserbad. Löst man ihn in Natronlauge in der Wärme auf, so fällt auf Zusatz von concentrirter Lauge das gelbe, flockige Natronsalz nieder. Aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz in strahlig gruppirten Nadeln aus. Endlich wurde der Körper in die sehr charakteristische Rubazonsäure übergeführt.

Knorr erhielt das Phenylmethylnitrosopyrazolon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylmethylpyrazolon, sowie beim Erhitzen von Nitrosoacetessigester mit Phenylhydrazin. Im letzteren Falle finden unter Austritt von Wasser und Alkohol folgende Reactionen statt :

*) Diese Annalen **238**, 185.

Ich glaubte daher zuerst annehmen zu müssen, daß das Reactionsproduct aus Jodacetessigester und Silbernitrit der Nitrosoacetessigester sei, der sich genau nach Knorr's Angabe mit Phenylhydrazin zu Phenylmethylnitrosopyrazolon vereinigt hätte. Die Umsetzung zwischen Jodacetessigester und Nitrit hätte dann stattfinden müssen im Sinne der Gleichung : $\text{C}_6\text{H}_9\text{JO}_3 + 2 \text{AgNO}_2 = \text{AgJ} + \text{AgNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_9(\text{NO})\text{O}_3$.

Ich habe jedoch bald darauf gefunden, daß höchst merkwürdiger Weise auch Chlor-, Brom- und Jodacetessigester, wie weiter unten gezeigt werden wird, beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin dasselbe Nitrosopyrazolon liefern.

Danach ist es immerhin wahrscheinlich, daß das erhaltene stickstoffhaltige Oel doch den Nitroacetessigester darstellt. Nitrosoacetessigester kann es nicht wohl sein; denn dieser wird von Zinnchlorür zu Ketindicarbonsäureester reducirt *) und vereinigt sich mit Hydroxylamin zu festem $\alpha\beta$ -Diisonosobuttersäureester **), es ist mir aber, obgleich ich genau nach den angegebenen Vorschriften verfuhr, nicht gelungen aus meinem Oel einen dieser Körper darzustellen.

Auch der Monobromacetessigester liefert mit Silbernitrit diesen vermuthlichen Nitroacetessigester; aber das Brom wird hierbei viel schwerer als das Jod des Jodacetessigesters eliminirt. Nach zweitägigem Kochen in alkoholischer Lösung zum Beispiel enthielt das Reactionsproduct noch 13 pC. Brom.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monojodacetessigester.

Substituirte Acetessigester als Nitroso-, Methyl-, Aethyl- und Dimethylacetessigester liefern mit Phenylhydrazin sub-

*) Wleügel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1051.

) Ceresole und Köckert, daselbst **17, 821.

stituirte Pyrazolone*). Es war daher zu erwarten, daß auch der Jodacetessigester sich mit Phenylhydrazin vereinigen und so vielleicht ein Phenylmethyljodpyrazolon erzeugen würde :

In essigsaurer Lösung wirkt Phenylhydrazin auf Jodacetessigester nicht ein. Dagegen vereinigt sich freies Phenylhydrazin mit dem Jodacetessigester unter so heftiger Reaction, daß man den letzteren nur langsam zu dem Phenylhydrazin geben kann. Die Mischung erstarrt sofort zu einer breiartigen Masse. Durch Auswaschen mit Aether, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich daraus rothgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° , welche sehr reich sind an Stickstoff, aber kein Jod enthalten; die Reaction kann also nicht so wie bei dem Acetessigester verlaufen sein, denn dann müßte ein jodhaltiges Pyrazolon mit nur 9,33 pC. Stickstoff entstanden sein. Die Zahlen der Analysen, sowie der Schmelzpunkt der erhaltenen Krystalle stimmen vielmehr mit dem von mir schon bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf den vermeintlichen Nitroacetessigester erhaltenen Phenylmethylnitroso-pyrazolon überein.

0,4806 g gaben 0,2205 H_2O , entspr. 0,0245 H und 1,0385 CO_2 , entspr. 0,2832 C.

0,2372 g gaben 44,25 cbcm Stickgas bei 21° und 749 mm Barometerstand.

0,2173 g gaben 38,25 cbcm Stickgas bei 20° und 755 mm Barometerstand.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	59,11	58,93	—	—
H	4,43	5,09	—	—
N	20,7	—	20,91	19,99.

*) Knorr, diese Annalen **238**, 147.

Die Bildung dieses Körpers aus dem Jodacetessigesterschien zuerst unverständlich, daher habe ich zunächst seine vollständige Identität mit dem Phenylmethylnitrosopyrazolon, welches ich mir zum Vergleich nach Knorr's*) Vorschrift darstellte, aufser Zweifel gesetzt.

Sowohl die Körper selbst, als auch die aus beiden nebeneinander nach gleichen Methoden dargestellten Derivate waren völlig identisch. Durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure erhielt ich das Phenylmethylnitropirazolon**)

in durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 127°, in Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Die Ausbeute an diesem Körper war indessen, trotzdem ich öftere Versuche anstellte, sehr gering. In gröfserer Menge erhielt ich aus dem Nitrosopyrazolon die Benzylidenverbindung des Phenylmethylnitropirazolons***):

Zu dessen Darstellung wurde die Eisessiglösung des Nitrosopyrazolons mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt, darauf das Zink abfiltrirt und das Filtrat sogleich in eine Eisessiglösung von Benzaldehyd gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort roth und auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das nach einiger Zeit fest wurde. Der Körper ist in Chloroform leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Ligroin gefällt: fleischrothe, glitzernde Blättchen vom Schmelz-

*) Diese Annalen **230**, 185.

**) a. a. O. S. 187.

***) Daselbst S. 191.

punkt 185°, welche in Alkalien mit gelber Farbe löslich sind und beim Kochen dieser Lösung Benzaldehyd geben.

Schließlich führte ich beide Körper in die so überaus prächtig gefärbte Rubazonsäure über, die man nach Knorr's Vorschrift *) in ziemlich beträchtlicher Menge erhält. Die Eisessiglösung des Nitrosopyrazolons wird mit Zinkstaub reducirt; aus der entfärbten von dem Zinküberschuß abfiltrirten Lösung wird durch Eisenchlorid die Rubazonsäure in rothen Flocken niedergeschlagen. Diese wurden abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Ich erhielt so rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 180°, welche sich in Natronlauge und Ammoniak mit schön violetter Farbe auflösen. Die alkalische Lösung wird beim Kochen gelb gefärbt.

1. 0,1894 g (aus Jodacetessigester) gaben 31,25 cbcm feuchtes Stickgas bei 20° und 760 mm Druck, entspr. 0,0381 Stickstoff.
2. 0,1199 g ebenso gaben 0,0567 H₂O und 0,2945 CO₂.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O ₂	Gefunden	
		1.	2.
C	66,89	67,00	—
H	4,74	5,25	—
N	19,50	—	20,11.

Die vollständige Identität des bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Jodacetessigester entstehenden Körpers mit dem Knorr'schen Phenylmethylnitrosopyrazolon war somit erwiesen. Derselbe Körper entsteht auch unter gleich heftiger Reaction bei dem Zusammenbringen von Brom- und Chloracetessigester mit Phenylhydrazin, und die Versuche, welche endlich zur Aufklärung dieser merkwürdigen Reaction führten, habe ich mit dem Monochloracetessigester angestellt.

Da das Nitrosopyrazolon 3 Atome Stickstoff enthält, so mußten mindestens 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. halogen-substituirten Acetessigester eingewirkt haben. Ich liefs daher

*) a. a. O. S. 193.

zuerst je 5 g (1 Molgw.) Chloracetessigester langsam zu 6½ g (2 Molgw.) Phenylhydrazin tropfen. Jeder Tropfen bewirkt heftige Reaction, mit den entstehenden Dämpfen wird indefs nichts wesentliches mitgerissen. Nachdem alles zugegeben war, hatte die Masse eine breiige Consistenz angenommen. Sie wurde, um etwaige Nebenproducte der Reaction zu ermitteln, zunächst mehrmals mit kaltem Aether ausgezogen. Dieser hinterliefs nach dem Verdunsten neben einigen Krystallen von Nitrosopyrazolon ein stickstoffhaltiges, braunes Oel vom Siedepunkt 180°, welches sich durch Analyse und charakteristische Farbenreactionen als Anilin erwies.

0,2561 g des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes lieferten
0,0830 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{PtCl}_6$	
Pt	32,94	32,41.

Das mit Aether erschöpfte Rohproduct wurde hierauf zum öfteren mit Wasser ausgezogen, da ich vermuthete, daß der Chlorwasserstoff, der sich aus dem Chloracetessigester abgespalten haben mußte, mit irgend einer Basis zu einem Salz zusammengetreten wäre. Beim Verdunsten des Wassers hinterblieb in der That ein weißes, sauer reagirendes Salz, ein Gemisch von Salmiak mit ein wenig salzsaurem Phenylhydrazin und etwas salzsaurem Anilin. Durch Ausziehen mit heißem absoluten Alkohol wurden die beiden letzteren entfernt und es blieb reiner Salmiak zurück.

0,4818 g gaben 1,2968 Chlorsilber, entspr. 0,3208 Chlor.

	Berechnet für	Gefunden
	NH_4Cl	
Cl	66,35	66,60.

Das mit Aether und Wasser behandelte Product war nahezu reines Phenylmethylnitrosopyrazolon. Die Ausbeute betrug 4,5 g, das sind 75 pC. der theoretischen.

Die Entstehung von Anilin und Ammoniak wies darauf hin, daß bei der Reaction ein Mol. Phenylhydrazin auf ein

zweites oxydirend eingewirkt habe und die Condensation daher zwischen einem Mol. Chloracetessigester und drei Mol. Phenylhydrazin stattfinde.

War diese Vermuthung richtig, so mußte sich auch bei einem mit diesem Mengenverhältniß angestellten Versuche die Ausbeute an Nitrosopyrazolon vermehren. 10 g Chloracetessigester wurde langsam mit 20 g Phenylhydrazin vermischt. Dem Rohproduct wurden durch Aether das Anilin, durch Wasser die gebildeten salzsauren Salze entzogen. Das zurückbleibende Nitrosopyrazolon wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Seine Menge betrug etwas über 10 g. Das sind 85 pC. der theoretischen Ausbeute, also 10 pC. mehr als bei Anwendung von zwei Mol. Phenylhydrazin auf ein Mol. Chloracetessigester.

Aus diesen Thatfachen geht hervor, daß diese merkwürdige Bildung einer Nitrosoverbindung in der That auf einer Theilung der Elemente des Wassers zwischen zwei Molecule Phenylhydrazin beruht: das eine wird durch den Wasserstoff in Ammoniak und Anilin gespalten, während das andere, den Sauerstoff aufnehmend, Anilin und Oxim liefert.

Den Eintritt des Oxims in das Pyrazolon kann man sich etwa in folgender Weise vorstellen. Zuerst tritt der halogensubstituirte Acetessigester mit einem Molecül Phenylhydrazin zu einem halogensubstituirten Phenylmethylpyrazolon zusammen:

welches wahrscheinlich unter Bildung von salzsauren Phenylhydrazin sein Chloratom gegen einen Phenylhydrazinrest austauscht. Das so entstehende Hydrazid erleidet jedoch durch das bei der ersten Reaction gebildete Wasser sofort die eben

erörterte Oxydation, während das salzsaure Phenylhydrazin den Wasserstoff aufnimmt. Wahrscheinlich entsteht zuerst eine Nitrosoverbindung, welche sodann in eine Isonitrosoverbindung übergeht :

In eine Gleichung zusammengezogen, findet also zwischen Phenylhydrazin und Chloracetessigestër folgende Reaction statt :

Dafs das Phenylhydrazin unter Umständen oxydirend wirken kann, indem es selbst unter Wasserstoffaufnahme in Anilin und Ammoniak zerfällt, hat schon E. Fischer nachgewiesen bei der Bildung des Phenylglucosazons aus Traubenzucker und der Hydrazinbase, sowie bei der Entstehung ähnlicher Hydrazinderivate aus den anderen Zuckerarten und dem Benzoylcarbinol *).

Es sei nochmals betont, dafs sich die drei halogensubstituirten Acetessigesters bei ihrer Vereinigung mit Phenylhydrazin vollständig übereinstimmend verhalten. Aus dem Bromacetessigesters entsteht zum Beispiel neben dem Nitroso-pyrazolon Anilin und Bromammonium. Ich glaube, man kann dies als einen neuen Beweis dafür ansehen, dafs die Constitution dieser drei Ester eine analoge sein, dafs also das Halogen bei allen drei dasselbe Wasserstoffatom des Acetessigesters substituiren mufs.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 821.

Als ich noch damit beschäftigt war, die Producte der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die halogensubstituirten Acetessigester zu entwirren, erschien eine Arbeit von Georg Bender *) über die Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Phenylhydrazin. Bender hat die beiden Körper in ätherischer Lösung mit einander vermischt. Es scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab und der Aether hinterläßt nach dem Verdunsten einen schön gefärbten Azokörper, den β -Phenylazocrotonsäureäthylester. Ich habe die angegebenen Beobachtungen des Verfassers vollständig bestätigen können. Den Schmelzpunkt des Esters fand ich bei 52° . Der Brom- und Jodacetessigester verhalten sich wieder analog dem Chloracetessigester.

Die Condensation zwischen dem halogensubstituirten Acetessigester und dem Phenylhydrazin verläuft demnach je nach den Bedingungen, unter denen man den Versuch anstellt, in verschiedener Weise. Werden diese Körper in einem Verdünnungsmittel zusammengebracht, so findet nur Wasser- und Salzsäureabspaltung statt :

Der so entstandene Körper lagert sich um in

und dieser geht durch Salzsäureabspaltung über in

Bei den von mir beschriebenen Versuchen, wo beide Körper ohne Verdünnungsmittel zusammengebracht wurden, geht die Condensation einen Schritt weiter, indem sich Alkohol abspaltet und so der Pyrazolonring gebildet wird. Auch Bender hat seinen Azokörper leicht in Pyrazolonderivate über-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2747.

führen können. Durch Reduction mit Schwefelammonium hat er das Phenylmethylpyrazolon und das Bisphenylmethylpyrazolon erhalten. Er erwähnt auch *) eines in minimaler Menge dabei entstehenden ziegelrothen Körpers vom Schmelzpunkt 154°, wahrscheinlich ist dieser das bei meinen Versuchen so reichlich entstehende Phenylmethylnitrosopyrazolon.

Umsetzung des Jodacetessigesters mit Natracetessigester.

Die Einwirkung des Natracetessigesters auf Jodacetessigester zu prüfen war aus zweierlei Gründen wichtig. Wenn sie zur Bildung von Diacetbernsteinsäureester führte, gemäß der Gleichung :

so war einmal die Constitution des Jodacetessigesters völlig sicher gestellt, dann aber auch zugleich das verschiedene Verhalten des Kupfer- und des Natracetessigesters gegen Jod erklärt.

17 g Acetessigester wurden in Natracetessigester übergeführt und dann in Benzol vertheilt mit 33 g Jodacetessigester versetzt. Nach einstündigem Schütteln war die Umsetzung vollendet. Das ausgeschiedene Jodnatrium wurde abfiltrirt und vom Filtrat das Benzol abdestillirt. Die rückständige, braune Flüssigkeit wurde in's Vacuum gestellt und war bald völlig erstarrt. Durch Auswaschen, Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt stellte das Product der Hauptmenge nach schöne, glänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 78°, also Diacetbernsteinsäureester dar und gab auch die für alle Diketone, deren Carbonyle in Parabeziehung zu einander stehen, charakteristische Reaction, beim Kochen mit Ammoniak in Pyrolderivate überzugehen **). In dem Reactionsproduct

*) a. a. O. S. 2749.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19, 46.

fand sich stets noch eine Anzahl farbloser, prismatischer Nadeln, deren Schmelzpunkt um 8 bis 10° höher lag, als der des Diacetbernsteinsäureesters. Sie haben ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie dieser, und es war daher äußerst schwer und nur in ganz kleinem Mafsstabe auszuführen, die beiden Krystallarten von einander zu trennen. Uebrigens habe ich bei der Darstellung von Diacetbernsteinsäureester aus Natracetessigester und Jod nach Harrow's Vorschrift, in dem erhaltenen Product neben den rhombischen Tafeln des Diacetbernsteinsäureesters gleichfalls Prismen vom Schmelzpunkt 87° beobachtet.

Die Bildung von Diacetbernsteinsäureester bei der Einwirkung von Natracetessigester auf Jodacetessigester beweist endgültig, dafs jeder der beiden Körper ein *unverändertes Acetyl* enthält, wonach also dem Monojodacetessigester die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zukommt.

Im Anschlufs an diese Versuche sei erwähnt, dafs bei der Behandlung des Jodacetessigesters mit metallischem Natrium und Silber das Jod ziemlich schwer eliminirt wird. Beim Kochen des Jodacetessigesters in Benzollösung mit Natrium wurden ebenfalls rhombische Tafeln vom Aussehen und Schmelzpunkt des Diacetbernsteinsäureesters erhalten, aber in so geringer Menge, dafs man annehmen mufs, es treten dabei weitergehende Zersetzungen ein.

Kocht man dagegen den Jodacetessigester mit metallischem Silber, wobei das Jod erst nach 12 Stunden vollständig gebunden ist, so erhält man schöne, stark glänzende, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Sie sind in Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aether und erwiesen sich als identisch mit dem von F. Just *) durch Zersetzung der

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2636.

Natriumverbindung des Diacetsuccinsäureesters mit Jod dargestellten *Diacetylfumarsäureester*

0,2482 g lieferten 0,5089 CO₂ und 0,1476 H₂O.

0,4674 g " 0,9615 " " 0,2720 "

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₈	Gefunden	
C	56,25	55,92	56,10
H	6,25	6,61	6,46.

Diacetbernsteinsäureester entsteht bei dieser Reaction merkwürdigerweise nicht.

Thiacetessigester.

Kupferacetessigester und Schwefel wirken erst bei der Siedetemperatur des Benzols auf einander ein; in ätherischer oder chloroformischer Lösung findet auch bei längerem Erhitzen keine Umsetzung statt. Auf ein Molecul Kupferacetessigester genügt ein Atomgewicht Schwefel, um den Kupferacetessigester vollständig zu zersetzen. Es entsteht dabei neben Schwefelkupfer ein schön krystallisirender schwefelhaltiger Körper. Nimmt man 2 Atomgewichte Schwefel zur Zersetzung, so entstehen dieselben Producte; aber mit soviel freiem Schwefel vermengt, daß man annehmen kann, das zweite Atom Schwefel komme gar nicht zur Einwirkung. Ein halbes Atomgewicht Schwefel genügt dagegen nicht zur vollständigen Zersetzung von einem Moleculargewicht Kupferacetessigester.

Nachdem diese Thatsachen durch Vorversuche festgestellt waren, erwies es sich am zweckmäßigsten, um die Umsetzung zwischen Kupferacetessigester und Schwefel zu studiren, ein Molgw. Kupferacetessigester in Benzollösung mit einem Atgw. Schwefel auf dem Wasserbade zu erhitzen.

25 g fein gepulverter, trockner Kupferacetessigester

wurden mit 2,5 g gewöhnlichem Schwefel in über Natrium rectificirtem Benzol am Rückflusskühler erhitzt. Nach einstündigem Kochen war die Reaction vollendet. Sämmtliches Kupfer des Kupferacetessigesters war in schwarzes Schwefelkupfer verwandelt, das sich leicht abfiltriren liefs. Nach dem Abfiltriren wurde es noch mehrmals mit Benzol ausgekocht und das Benzol sodann auf dem Wasserbade abdestillirt. Aus der rückständigen dunkel gefärbten Flüssigkeit schieden sich bald zahlreiche Krystallnadeln aus, die abfiltrirt und gereinigt wurden.

Der Körper ist identisch mit dem zuerst von Buchka *) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Natracetessigester dargestellten Schwefelacetessigester oder „Acetessigäthersulfid“.

1. 0,2650 g gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1512 Wasser und 0,4778 Kohlensäure.
2. 0,4013 g gaben nach dem Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und Schmelzen mit Natron 0,3362 BaSO₄, entspr. 0,0461 S.
3. 0,2694 g ebenso behandelt gaben 0,2379 BaSO₄, entspr. 0,0326 S.

	Berechnet für (C ₆ H ₅ O ₃) ₂ S	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	49,65	49,17	—	—
H	6,20	6,34	—	—
S	11,03	—	11,48	12,10.

Die Mutterlauge der Krystalle erstarrte selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht und wurde deshalb der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei einem Druck von 58 mm vollkommen farblos zwischen 110 bis 115° über und erwies sich durch Analyse und Reactionen als Acetessigester, dem eine Spur schwefelhaltiger Substanz beigemischt war.

Die Producte der Einwirkung von Schwefel auf Kupferacetessigester sind demnach Kupfersulfür, Acetessigester und

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2090.

Schwefelacetessigester. Eine einfache Formulirung der Reaction läßt sich nicht aufstellen, indefs erklärt sich die Entstehung des Schwefelacetessigesters sehr leicht als einfache Substitution des Kupfers durch Schwefel :

Die Ausbeuten an Schwefelacetessigester blieben bei allen Versuchen weit hinter der theoretischen zurück. 50 g Kupferacetessigester gaben ca. 7 g reinen Schwefelacetessigester.

Der so erhaltene Schwefelacetessigester bildet glänzende, weiche Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. (Buchka giebt 80 bis 81° an.) Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Er reagirt neutral und ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunroth; mit Kupferacetat giebt sie keine Fällung. Beim Destilliren zersetzt sich der Ester, sowohl unter gewöhnlichem, als unter vermindertem Luftdruck. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er ebenfalls etwas zersetzt, indem sich Schwefelwasserstoff bemerkbar macht.

Um die für den Schwefelacetessigester angenommene und aus seinen beiden Darstellungsweisen (Natracetessigester und Chlorschwefel, Kupferacetessigester und Schwefel) abgeleitete Constitution :

auch durch einen analytischen Beweis zu erhärten, wurde der Ester verseift.

Die substituirten Acetessigesters erleiden bei dem Verseifen bekanntlich meist eine doppelte Spaltung. Zum Theil zerfallen sie in Keton und Kohlensäure, zum anderen Theil in

2 Molecüle Carbonsäure. Der Schwefelacetessigester könnte demnach entweder ein Schwefelaceton

oder die sogenannte „Thiodiglycolsäure“

oder beides zugleich liefern.

2 g Schwefelacetessigester wurden mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 3 g Kalihydrat einige Minuten gekocht, wobei starker Geruch nach Alkohol auftrat. Dann wurde die Flüssigkeit, um das eventuell gebildete Keton auszuziehen, mit Aether geschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ indeß beim Verdunsten nichts. Nunmehr wurde die Flüssigkeit sauer gemacht und abermals mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Es hinterblieb jetzt beim Verdunsten des Aethers ein stark nach Essigsäure riechendes Oel, welches im Vacuum sehr bald erstarrte. Die Krystalle waren schwefelhaltig und zeigten nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 129°. Sie waren in Wasser leicht mit stark saurer Reaction löslich und stellten deutlich rhombische Tafeln dar. Diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß sie identisch sind mit der aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfid dargestellten Thiodiglycolsäure *) :

0,2818 g gaben mit rauchender Salpetersäure oxydirt 0,4340 BaSO₄,
entspr. 0,0596 S.

	Berechnet für C ₄ H ₆ O ₄ S	Gefunden
S	21,33	21,15.

*) Zeitschr. f. Chemie 1865, 73.

Es findet demnach beim Kochen des Schwefelacetessigesters mit wässerigem Kali die Säurespaltung statt :

Somit dürfte die von Buchka für den Schwefelacetessigester aufgestellte Constitution endgültig bewiesen sein.

Bei dem gleichen Verhalten, das der Kupferacetessigester gegen die einwerthigen Halogene und den zweiwerthigen Schwefel gezeigt hatte, indem übereinstimmend das Kupfer durch Chlor, Brom, Jod und Schwefel substituirt wurde, war es von Interesse, die Einwirkung der dreiwertigen Elemente der Stickstoffgruppe auf den Kupferacetessigester zu untersuchen. Fand diese in analogem Sinne statt, so war die Bildung eines Phosphor- resp. Arsenacetessigesters zu erwarten.

Amorpher Phosphor wirkt auch beim Erhitzen auf den Kupferacetessigester nicht ein; leicht wird letzterer aber von gewöhnlichem Phosphor zersetzt. Schon beim Stehen der alkoholischen oder ätherischen Lösung des Kupferacetessigesters mit gewöhnlichem Phosphor bei Zimmertemperatur findet unter Schwarzfärbung der Mischung Einwirkung statt. Schnell ist dieselbe beim Kochen im Wasserbade vollendet. Um das entstehende Product frei von überschüssigem Phosphor zu erhalten, benutzte ich absoluten Alkohol als Verdünnungsmittel.

5 g Kupferacetessigester wurden von 1 g Phosphor, 30 g von ungefähr 6 g Phosphor vollständig zersetzt. Es schied sich ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der alles Kupfer enthielt. Die Analysen desselben ergaben im Durchschnitt 71,58 pC. Cu und 16,57 pC. P, was einem Verhältniss von 2 Cu : 1 P entspricht.

Von diesem Phosphorkupfer abfiltrirt hinterliefs der Alkohol, im Wasserstoffstrome abdestillirt, eine hellgelbe, nach Phosphorwasserstoff riechende Flüssigkeit. Durch wiederholtes Fractioniren im Wasserstoffstrom wurde daraus eine genau bei 180° siedende, farblose Flüssigkeit erhalten, deren Geruch nicht mehr unangenehm war, sondern an den des Acetessigesters erinnerte. Von 180 bis 210° ging noch ein Theil des Productes über, doch konnte daraus keine Fraction mit constantem Siedepunkt erhalten werden.

Das Hauptproduct, dessen Siedepunkt also genau mit dem des Acetessigesters übereinstimmt, enthielt Phosphor, und zwar ergaben die Analysen 5,52 pC., 5,97 pC., 5,30 pC. und 6,02 pC. Der Körper konnte demnach nicht Acetessigester sein, aber auch nicht Phosphoracetessigester, denn $(C_6H_9O_3)_3P$ müßte 7,42 pC. Phosphor enthalten. Auch aus den bei der Verbrennung dieser Flüssigkeit erhaltenen Zahlen liefs sich kein Schlufs auf die Zusammensetzung ziehen. Die Analyse ergab :

	1.	2.
C	51,08 pC.	51,04 pC.
H	8,23 "	8,32 "

Diese Umstände legten die Vermuthung nahe, dafs der Körper kein einheitlicher sei. Dem Siedepunkt und dem Geruch nach konnte der eine Bestandtheil Acetessigester sein. In der That gab der Körper mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie reiner Acetessigester, und mit Kupferacetatlösung entstand ein Niederschlag von Kupferacetessigester, der frei von Phosphor war. Der Phosphorgehalt mußte demnach von einem beigemengten Körper herrühren, dessen Siedepunkt dem des Acetessigesters nahe lag. Da ich die Reaction in alkoholischer Lösung vorgenommen hatte, vermuthete ich, dafs sich durch Einwirkung von Phosphor auf Alkohol Triäthylphosphit $P(OC_2H_5)_2$ gebildet haben könnte. Das Triäthylphos-

phit siedet bei 190° und ist in Wasser bekanntlich leicht löslich, von dem es beim Kochen in Alkohol und phosphorige Säure zerlegt wird. Die Flüssigkeit wurde daher mit Wasser geschüttelt und das letztere abgehoben. Es gab nach dem Kochen sämtliche Reactionen der phosphorigen Säure. Hatte sich bei der Reaction wirklich das Triäthylphosphit gebildet, so mußten die höher siedenden Fractionen natürlich bedeutend mehr davon enthalten. Die Analysen bestätigten diese Vermuthung. Die zwischen 190 und 200° übergegangene Fraction enthielt 13,16 pC. und der über 200° siedende Theil 15,15 pC. Phosphor.

Bei der Umsetzung zwischen Phosphor und Kupferacetessigester hat sich also der als Verdünnungsmittel angewendete Alkohol mit an der Reaction betheiligt und zwar vermuthlich so, dafs er den zuerst gebildeten Phosphoracetessigester in Acetessigester und Triäthylphosphit zerlegte.

Die oben angegebenen Analysenwerthe des Reactionproductes machen diese Ansicht zu einer höchst wahrscheinlichen, denn für eine Mischung von 3 Moleculen Acetessigester mit einem Molecul Triäthylphosphit berechnen sich Procentzahlen, welche mit den gefundenen sehr nahe übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden					
C	51,80	51,08	51,04	—	—	—	—
H	8,10	8,23	8,32	—	—	—	—
P	5,58	—	—	5,30	5,97	5,52	6,02.

Um den Arsenacetessigester darzustellen liefs ich Chlorarsen auf Kupferacetessigester einwirken in der Erwartung, es werde folgende Reaction eintreten :

Setzt man zu dem in einem Lösungsmittel suspendirten Kupferacetessigester Arsenchlorür, so scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag von Kupferchlorür ab, der aber unmittelbar darauf durch niederfallendes Arsen schwarz gefärbt wird. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hinterläßt nach dem Verdunsten ein deutlich nach Chloracetessigester riechendes arsenfreies Oel. Es scheint daher die Einwirkung des Chlorarsens auf den Kupferacetessigester in folgender Weise zu verlaufen :

Wenngleich so die angestellten Versuche, durch dreiwertige Elemente substituirte Acetessigester darzustellen, resultatlos waren, scheint mir doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, bei abgeändertem Verfahren derartige Körper aus dem Kupferacetessigester zu erhalten. Vielleicht führt die Einwirkung von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid, mit denen der Kupferacetessigester sehr leicht reagirt, zum Ziel.

Da ich, wie oben dargestellt, bei Einwirkung von Silbercyanid resp. -nitrit auf Jodacetessigester den Cyanacetessigester nicht erhalten hatte und auch nicht zu einer Gewißheit über die Existenz des Nitroacetessigesters gekommen war, versuchte ich schließlic noch, diese beiden Körper direct aus dem Kupferacetessigester darzustellen und zwar durch Einwirkung von Cyan bezüglich Stickstofftetroxyd.

Cyngas, bereitet nach der Methode von Jaquemin*), wurde bis zur Sättigung in eine alkoholische Lösung des Kupferacetessigesters eingeleitet. Es fand indeß keine Einwirkung statt, auch nicht bei längerem Stehenlassen der Mischung.

*) Compt. rend. **100**, 1005.

Das Stickstofftetroxyd zersetzt dagegen den Kupferacetessigester augenblicklich und unter ziemlicher Wärmeentwicklung. Ich nahm die Umsetzung in chloroformischer Lösung vor; 22 g Kupferacetessigester brauchten fast 20 g Untersalpetersäure. Ein grünes zusammengeballtes Kupfersalz schied sich ab und die chloroformische Lösung war schliesslich gelb gefärbt. Der Kupferniederschlag wurde abfiltrirt und mehrmals mit Chloroform ausgewaschen. Er erwies sich als ein Gemenge von Kupfernitrat, Kupfernitrit und einer organischen Kupferverbindung. Das Chloroform hinterliess nach dem Abdestilliren ein gelbgrünes stickstoffhaltiges Oel von genau denselben Eigenschaften wie das durch Wechselwirkung von Jodacetessigester und Silbernitrit erhaltene.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dafs ich einige Versuche anstellte, um die Kupferverbindung des Methylacetessigesters darzustellen. Der Methylacetessigester liefert indefs weder mit Kupferacetat allein, noch auf Zusatz von Ammoniak eine Verbindung. Auch durch Digestion von Natriummethylacetessigester mit Kupferchlorid konnte keine Kupferverbindung erhalten werden.

Die Thatsache, dafs aus dem Methylacetessigester keine Kupferverbindung erhalten werden konnte, stimmt übrigens mit der Beobachtung von Wedel*) überein, welchem es nicht gelang, eine Kupferverbindung des Aethylacetessigesters darzustellen.

*) Diese Annalen **219**, 101.