Ueber die Einwirkung von Cyansilber auf Acetoxycarbonsäurechloride;

von *Richard Anschütz*.

(Eingelaufen am 13. April 1909.)

Die Oxycarbonsäurechloride lassen sich, wie ich seiner Zeit fand,¹⁾ nur von in Orthostellung zum Phenolhydroxyl substituirten o-Oxycarbonsäuren darstellen. Oxycarbonsäurechloride, die sich der Reactionsfähigkeit des alkoholischen oder phenolischen Hydroxyls halber nicht in freiem Zustande gewinnen lassen, kann man durch Chloride von Oxysäuren zu ersetzen suchen, deren Hydroxylwasserstoff vor der Chloridbildung durch einen leicht herausnehmbaren Rest vertreten ist. Alkylreste sind schwer, Acylreste leicht herauszunehmen. Daher wählte ich acetylrte Oxysäuren, um ihre Chloride in den Kreis kernsynthetischer und anderer Carbonsäurechloridreactionen einzuführen und nach der Reaction in dem Reactionsproduct das Acetyl wieder durch Wasserstoff mittelst Alkalilauge zu ersetzen. Die Erfahrung zeigte mir, dass, wenn bei kernsynthetischen Reactionen Lactonbildung möglich ist, sie unter Abspaltung des Acetyls als Essigester sehr leicht erfolgt; es gelang nur selten, die ersten Producte der Reaction in diesem Falle festzuhalten. Vor allem untersuchte ich die Umsetzungen solcher Acetoxycarbonsäurechloride mit Natriummalonsäureester, Natriumcyanessigsäureester und Natriumacetessigester. Ich gelangte, unterstützt durch eine Reihe jüngerer Fachgenossen, auf diesem Wege, z. B. mit Natriummalonsäureester und Acetylglycolsäurechlorid zu einer Synthese des Tetron- α -carbonsäureesters oder der α -Carboxäthyltetronsäure,²⁾ mit Acetylmandelsäurechlorid

¹⁾ Diese *Annalen* **346**, 286—381 (1906).

²⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **36**, 468 (1903).

zu der γ -Phenyl- α -carboxäthyltetronsäure³⁾ und mit aromatischen Acetyl-o-oxycarbonsäurechloriden zu zahlreichen Gliedern der Benzotetronsäuregruppe.⁴⁾ Im Nachfolgenden sollen Versuche beschrieben werden, die ich zur Umwandlung acetylierter Oxysäurechloride in α -Keton-carbonsäurenitrile unternahm.

I. Einwirkung von Acetylmandelsäurechlorid auf Cyansilber;

von *R. Anschütz* und *Rudolf Böcker*.⁵⁾

Das zu diesem Versuche dienende Acetylmandelsäurechlorid ist in der zweiten Abhandlung: „Ueber die Tetronsäuregruppe“⁶⁾ von uns beschrieben worden. Mit Cyansilber umgesetzt, geht das Chlorid über in

Phenylacetoxybrenztraubensäurenitril, Schmelzp. 52,5°, Siedep.₁₀ 150—151°,

Man stellt dieses Nitril dar durch langsames Erhitzen von 10 g Acetylmandelsäurechlorid mit gleich viel sorgfältig bei 100° getrocknetem Cyansilber in einem Fraktionskolben mit angeschmolzener Vorlage. Man verwendet also einen Ueberschuss von Cyansilber, die berechnete Menge beträgt nur 6,3 g. Bei 85—95° begann eine ziemlich lebhafte Reaction, bei der etwas Blausäure auftrat. Die Temperatur des Bades wird allmählich auf 120° gesteigert und 2—3 Stunden auf dieser Höhe gehalten. Die gelbbraune Reaktionsmasse wurde in dem Reaktionsgefäß der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Unter 10 mm Druck ging bei 145 bis 153° eine farblose Flüssigkeit über, die, einer noch-

³⁾ Diese Annalen 368, 62 (1909).

⁴⁾ Diese Annalen 367, 167 (1909).

⁵⁾ Inaug.-Dissert: Ueber Acetylmandelsäure und Acetylmandelsäurechlorid und über γ -Phenyltetronsäure von Rudolf Böcker, Bonn 1905, S. 38—44.

⁶⁾ Diese Annalen 368, 59 (1909).

maligen Destillation unter demselben Druck unterworfen, bei $150\text{--}151^\circ$ constant siedete und in der Vorlage krystallinisch erstarrte. An warmen Tagen gelingt es

Fig. 1.

nicht, mit einer Wasserstrahlpumpe den Druck im Apparat auf 10 mm herabzusetzen und bei höherem Druck zersetzt sich das unreine Nitril leicht völlig. Wir nahmen

daher die Destillation nach E. Erdmann⁷⁾ in einem erst mit trockner Kohlensäure gefüllten, dann unter Verdichtung der Kohlensäure mittelst flüssiger Luft evacuirtten Destillirapparat vor, durch den wir, einem Vorschlage von Herrn Prof. Georg Schroeter folgend, einen schwachen Strom trockner Kohlensäure während der Destillation leiteten.

Die von uns getroffene Anordnung geht aus Fig. 1 hervor, sie ist sehr einfach. Das mit einer angeschmolzenen Vorlage versehene Destillationsgefäß *a* steht durch das zur Kapillaren ausgezogene dünnwandige Glasrohr, in dem sich das Thermometer befindet, mit einem Nordblad-Kreusler'schen Apparat *b* zur Entwicklung von Kohlensäure in Verbindung. Die Kohlensäure tritt durch ein dazwischen geschaltetes, langes, mit Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr *c* trocken in das Destillationsgefäß ein. Mit der Vorlage ist ein gebogenes T-Rohr *d* verbunden, an das ein 30—40 ccm fassendes Rundkölbchen und ein gerader Vorstoss angeschmolzen sind. An den Vorstoss schliesst sich das Manometer *e*, das andererseits zu einem zweiten, gebogenen, mit Dreiweghahn versehenen Vorstoss *f* führt. Die Verbindungen sind, wie aus der Fig. 1 hervorgeht, durch vier Kautschukstopfen und zwei kurze Stücke dicken Kautschukschlauches hergestellt. Nach E. Fischer und C. Harries⁸⁾ Vorschlag dichteten wir diese sechs Kautschukverbindungen durch Gummilösung.

Der gedichtete Apparat hielt während 16 Stunden einen Druck von 12 mm unverändert, nachdem er mit einer Wasserstrahlpumpe evacuirt und dann durch den Dreiweghahn geschlossen war. Nach dem Füllen mit trockner Kohlensäure sank durch Umgeben des an das T-Rohr angeschmolzenen Rundkölbchens mit flüssiger Luft, die sich in einem Dewar'schen Becherglas befand, der Druck auf nahezu 0 mm und hielt sich dort während 4 Stunden unverändert.

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3456 (1903).

⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2161 (1902).

In diesem Apparat destillirte das Phenylacetoxybrenztraubensäurenitril unter nahezu 0 mm Druck zwischen 88° und 105°.

Im Vorübergehen möchte ich daran erinnern, dass 1865 W. Körner⁹⁾ vorschlug, in einem Destillationsapparat die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen und das „Vacuum durch Absorption der im Apparat enthaltenen Kohlensäure durch kaustisches Kali“ zu erzeugen.

Aus heissem Ligroin krystallisirt das Nitril beim Erkalten in schönen, büschelförmig angeordneten, langen Nadeln. Es schmilzt bei 52,5°.

I.	0,2860 g	gaben	0,6830 CO ₂	und	0,1215 H ₂ O.
II.	0,4615 g	„	28,3 ccm Stickgas	bei 14,5° u. 767 mm Druck.	
III.	0,4710 g	„	29,3 ccm	„ „ 17° und 752 mm	„
		Ber. für		Gef.	
		C ₁₁ H ₉ NO ₃	I	II	III
C	64,99		65,13	—	—
H	4,47		4,75	—	—
N	6,91		—	7,26	7,14
O	23,63		—	—	—

Das Phenylacetoxybrenztraubensäurenitril ist leicht löslich in heissem Ligroin und Chloroform, es zersetzt sich an feuchter Luft allmählich und riecht dann stark nach Blausäure. Rauchende Salzsäure verwandelt es in Mandelsäure.

II. Einwirkung von Acetylsalicylsäurechlorid auf Cyansilber;

von R. Anschütz und Reinhold Claus.¹⁰⁾

Das zu diesem Versuche dienende in der ersten Abtheilung der Abhandlung: „Ueber die Benzotetronsäuregruppe“¹¹⁾ eingehend beschriebene Acetylsalicylsäurechlorid geht mit Cyansilber umgesetzt über in

⁹⁾ Diese Annalen 137, 201 (1866); Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 20, 139 (1865).

¹⁰⁾ Inaug.-Dissert.: Ueber Abkömmlinge der β -Oxycumarin- α -Karbonsäure und des β -Oxycumarins, sowie über den Aufbau der Orthoäthoxyphenylglyoxylsäure von Reinhold Claus, Bonn 1909.

¹¹⁾ Diese Annalen 367, 172 (1909).

o-Acetoxyphe n ylglyoxylsäurenitril, Schmelz p . 111—112°, Siedep.₁₄ 149—151°,

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man 20 g reines Acetylsalicylsäurechlorid mit 20 g statt der berechneten 13,4 g bei 50—60° getrocknetem Cyansilber. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkten beide Substanzen träge auf einander ein; das Gemisch erwärmt sich schwach, und im oberen Theil des Reactionsgefäßes setzen sich geringe Mengen flacher Nadeln an. Erwärmt man im Paraffinbad auf 80—90°, so tritt unter Entwicklung von etwas Blausäure eine ziemlich lebhafte Reaction ein, und die Masse wird dunkelbraun. Nach einiger Zeit hört die Blausäureentwicklung auf, und man erhitzt auf 100—120°.

Nach dem Abkühlen stellt der Kolbeninhalt eine braune, harte Masse dar, die zerrieben und wiederholt mit trockenem Chloroform ausgekocht wird. Das dunkelbraun gefärbte Filtrat wird von Chloroform befreit und der Rückstand aus einem Destillationskolben mit angeschmolzener Vorlage unter stark vermindertem Druck rectificirt. Unter 14 mm Druck und 165° Badtemperatur geht bei 149—151° eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in der Vorlage sofort erstarrt.

Die Ausbeute an Nitril hängt mit von der Zeit des Erhitzens ab:

20 g	Chlorid	gaben	nach	2stündigem	Erhitzen	3 g
20 g	„	„	„	4	„	5 g
20 g	„	„	„	36	„	13 g
an destillirtem Nitril.						

Aus Eisessig krystallisirt das Nitril in Centimeter langen, dicken, tafelförmigen Krystallen. Schmelz p . 110 bis 111°.

I. 0,2803 g gaben 0,6484 CO₂ und 0,0970 H₂O.

II. 0,2817 g „ 0,6536 CO₂ „ 0,0993 H₂O.

III.	0,2845 g	„	19,6 ccm Stickgas bei 21° u. 750 mm Druck.
IV.	0,4406 g	„	27,8 ccm „ „ 17° „ 766 mm „
V.	0,4935 g	„	34,0 ccm „ „ 27° „ 760 mm „

	Ber. für	Gef.				
	$C_{10}H_7NO_3$	I	II	III	IV	V
C	63,46	63,09	63,28	—	—	—
H	3,74	3,88	3,95	—	—	—
N	7,42	—	—	7,74	7,38	7,61
O	25,38	—	—	—	—	—

Herr Prof. H. Traube hatte die Güte, auf unsere Bitte die aus Eisessiglösung erhaltenen Krystalle des Nitrils zu messen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle danken. Er theilte uns über die Krystallform des Nitrils Folgendes mit:

„Krystallform: monoklin-holoëdrisch

$$a : b : c = 1,4676 : 1 : 1,4782$$

$$\angle \beta = 91^\circ 38'.$$

Beobachtete Formen: $\infty P \infty (100)$

$o P (001)$

$P \infty (101)$

$P \infty (011)$

$2 P \infty (021)$

Winkel: Gemessen: Ber.:

$$(100):(101) = *43^\circ 59' \quad \text{—}$$

$$(101):(001) = *44 \quad 23 \quad \text{—}$$

$$(001):(011) = *55 \quad 56 \quad \text{—}$$

$$(011):(012) = 15 \quad 23 \quad 15^\circ 22'$$

$$(012):(01\bar{2}) = 37 \quad 43 \quad 37 \quad 24$$

$$(101):(011) = 66 \quad 43 \quad 66 \quad 23$$

$$(100):(10\bar{1}) = 45 \quad 27 \quad 45 \quad 36$$

$$(10\bar{1}):(00\bar{1}) = 46 \quad 3 \quad 46 \quad 2$$

$$(10\bar{1}):(01\bar{1}) = 67 \quad 9 \quad 67 \quad 7$$

„Die Substanz krystallisirt in wasserhellen, Centimeter langen Krystallen, die entweder dicktafelig nach (100) oder (001) sind. Bei den nach (100) tafelförmigen Krystallen ist (100) besonders vorherrschend, etwas weniger (101) und (021). (011) tritt zurück, ist auch nicht immer vollflächig vorhanden. Bei den nach (001) tafelförmigen Krystallen sind (101) und (011) besonders gross entwickelt, weniger (001) und (021). Spaltbarkeit wurde nicht ermittelt.“

Das Nitril löst sich leicht in heissem Eisessig und heissem Alkohol, weniger in den beiden kalten Lösungsmitteln, sehr leicht in Chloroform und Aether, wenig in Petroläther. Aus viel heissem Wasser lässt es sich umkrystallisiren, längeres Kochen mit Wasser wirkt zersetzend.

Mit Eisenchlorid giebt die concentrirte, heisse, wässrige Lösung des Nitrils eine rothbraune Färbung, die beim Erkalten in violettroth umschlägt. Mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol versetzt giebt das Nitril keine Indopheninreaction, sondern eine gelbgrüne Färbung, die sich auch bei längerem Stehen nicht ändert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitril auf. Auch in Natronlauge ist es mit gelber Farbe löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Nitrils entweicht Kohlenoxyd unter Bildung von Salicylsäure.

Ein Versuch, bei der Darstellung des Nitrils das Cyansilber durch Cyanquecksilber zu ersetzen, hatte nicht den gewünschten Erfolg.

o-Acetoxyphenylglyoxylsäureamid,

schmilzt bei 170° unter Zersetzung; es entsteht sowohl durch Einwirkung von Schwefelsäure als auch und zwar in besserer Ausbeute durch Einwirkung von Salzsäure auf das Nitril.

a) *Schwefelsäure und das Nitril:*

Man trägt 10 g fein gepulvertes Nitril in 50 ccm concentrirte Schwefelsäure ein und überlässt das Gemisch bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur sich selbst. Nach 24 Stunden wurde die klare Lösung auf Eis gegossen. Es schied sich ein weisser Niederschlag ab, der, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, aus dem Amid und aus Salicylsäure bestand. Aus Alkohol, in dem die Salicylsäure leichter löslich ist, umkrystallisirt, bildet das Amid weisse, harte, kleine, prismatische Krystalle.

Lässt man das Nitril 3 Tage mit Schwefelsäure zusammen, so wird es völlig in Salicylsäure umgewandelt.

b) *Salzsäure und das Nitril:*

10 g Nitril werden in 150 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm rauchende Salzsäure hinzugesetzt und die Lösung 5 Tage bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur sich selbst überlassen. Giesst man hierauf die klare Lösung in viel Wasser, so bildet sich allmählich ein weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag des Amides.

Für die nachfolgenden Analysen I und IV diente mit Schwefelsäure, für II, III, V und VI mit Salzsäure dargestelltes Amid.

I.	0,1382 g	gaben	0,2930 CO ₂	und	0,0603 H ₂ O.
II.	0,1736 g	„	0,3692 CO ₂	„	0,0712 H ₂ O.
III.	0,2898 g	„	0,6196 CO ₂	„	0,1173 H ₂ O.
IV.	0,4924 g	„	29 ccm Stickgas	bei 22° u. 764 mm Druck.	
V.	0,4995 g	„	30 ccm	„	20° „ 757 mm „
VI.	0,6056 g	„	35 ccm	„	17,5° „ 758,5 mm „

	Ber. für		Gef.					
	C ₁₀ H ₉ NO ₃	C ₈ H ₇ NO ₂	I	II	III	IV	V	VI
C	57,93	58,15	57,82	58,00	58,30	—	—	—
H	4,39	4,28	4,89	4,59	4,53	—	—	—
N	6,78	8,50	—	—	—	6,71	6,83	6,71
O	30,90	29,07	—	—	—	—	—	—

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des o-Acetoxyphenylglyoxylsäureamids C₁₀H₉NO₃ mit der des o-Oxyphenylglyoxylsäureamids C₈H₇NO₂, so sieht man, dass nur die Stickstoffbestimmung eine Entscheidung zwischen beiden Formeln ermöglicht. Drei Stickstoffbestimmungen gaben auf die Formel des o-Acetoxyphenylglyoxylsäureamides stimmende Werthe.

Während man mit conc. Schwefelsäure aus 10 g Nitril 2 g Amid erhielt, entstanden aus 10 g Nitril beim Behandeln mit rauchender Salzsäure in Eisessiglösung durchschnittlich 6,5 g Amid, oder 59,3 pC. der berechneten Menge.

Das o-Acetoxyphenylglyoxylsäureamid löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in

Eisessig, während es in Aether fast unlöslich ist. Die heisse, wässrige Lösung des Amides giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Längeres Kochen mit Wasser zersetzt das Amid und die Lösung zeigt dann mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Gegen conc. Schwefelsäure und thiophenhaltiges Benzol verhält sich das Amid wie das Nitril.

o-Acetoxyphenylglyoxylsäure,

Ein Versuch, aus dem vorher beschriebenen Amid mit salpetriger Säure zu der *o*-Acetoxyphenylglyoxylsäure zu gelangen, führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Dagegen gewinnt man die Säure leicht auf folgende Weise: 10 g fein gepulvertes Amid werden mit 30 ccm rauchender, 38procentiger Salzsäure übergossen und bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur in einer gut verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden war ein Theil des feinen Pulvers in weisse Nadeln übergegangen und nach 4—5 Tagen war diese Umwandlung vollendet. Die mit kaltem Wasser gewaschenen Krystalle werden aus mit Petroläther versetztem Chloroform umkrystallisirt. Es schieden sich lange, flache farblose, farnkrautartig zusammengewachsene Nadeln aus. Auch aus heissem Wasser lässt sich die Säure umkrystallisiren, aus dem sie sich beim Erkalten in langen flachen Nadeln abscheidet. Schmelzpunkt $101\text{—}106^\circ$.

I. 0,2652 g gaben 0,5240 CO_2 und 0,1073 H_2O .

II. 0,2165 g „ 0,4274 CO_2 „ 0,0879 H_2O .

III. 0,2407 g „ 0,4769 CO_2 „ 0,1009 H_2O .

	Ber. für		Gef.		
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$	I	II	III
C	57,67	53,07	53,89	53,84	54,03
H	3,88	4,47	4,53	4,55	4,70
O	38,45	42,46	—	—	—

Diese Analysen stimmen auf die Formel der o-Acetoxyphenylglyoxylsäure + aq. In der That verliert die Säure bei vorsichtigem Erhitzen auf 90° — bei 105° fing sie an zu sublimiren — die 1 Mol. entsprechende Menge Wasser.

1,3464 g verloren 0,1063 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$	Gef.
H_2O	7,97	7,90

Damit stimmt die Titration mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthaleïn, in alkoholischer Lösung der Säure durchgeführt, überein.

0,9751 g verbrauchten 40,75 cem Natronlauge (Factor 0,105).

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	Gef.
NaOH	17,7	19,2	17,56

Wir sind geneigt, in der wasserhaltigen Säure das Orthoketon der o-Acetoxyphenylglyoxylsäure zu sehen, entsprechend der ersten der beiden oben angeführten Formeln.

In Alkohol, Chloroform und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich, wenig löst sie sich in Petroläther. Mit Eisenchlorid giebt die Säure sofort eine intensiv violettrothe Färbung, die bei starker Verdünnung in rothbraun umschlägt.

Die wasserfreie o-Acetoxyphenylglyoxylsäure, durch vorsichtiges Erhitzen der wasserhaltigen Säure, wie oben beschrieben, dargestellt, ist matt weiss und schmilzt bei $134,5$ — $135,5^{\circ}$.

I. 0,2033 g gaben 0,4285 CO_2 und 0,0723 H_2O .

II. 0,2845 g „ 0,6017 CO_2 „ 0,0990 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$	Gef.	
		I	II
C	57,67	57,48	57,68
H	3,88	3,98	3,90
O	38,45	—	—

Damit stimmt die Titration mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Phenolphthaleïn, in alkoholischer Lösung der Säure ausgeführt, überein.

0,6652 g verbrauchten 29,9 ccm Natronlauge Factor 0,105.

	Ber. für $C_{10}H_8O_5$	Gef.
NaOH	19,22	18,88

Die wasserfreie Säure nimmt sehr leicht wieder Wasser auf, um sich damit in die wasserhaltige Säure zu verwandeln.

Das *Natriumsalz* wurde durch Lösen von 4 g wasserhaltiger oder wasserfreier Säure in 20 ccm absolutem Alkohol und Versetzen mit einer Lösung von 0,4 g Natrium in Alkohol als amorpher, körniger, weisser Niederschlag erhalten. Aether fällt aus dem Filtrat weitere Mengen des in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht schwer, in Aether unlöslichen Salzes aus. Analyse I ist mit Natriumsalz aus wasserhaltiger, die Analyse II mit Natriumsalz aus wasserfreier Säure ausgeführt.

I. 0,3034 g gaben 0,0995 SO_4Na_2 .

II. 0,2019 g „ 0,0650 SO_4Na_2 .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_8NaO_5$	$C_{10}H_7NaO_5$	I	II
Na	9,27	10,00	10,53	10,43

Beide Werthe stimmen besser auf die Formel des Salzes der wasserfreien Säure.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_7O_5Ag$, scheidet sich als weisser, schwerer Niederschlag aus, wenn man die neutrale Natriumsalzlösung mit einer Silbernitratlösung versetzt. Der mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene und getrocknete Niederschlag färbt sich am Lichte bräunlich.

0,1387 g gaben 0,0474 Ag.

	Ber. für		Gef.
	$C_{10}H_8O_5Ag$	$C_{10}H_7O_5Ag$	
Ag	32,41	34,28	34,17

Der *Methylester*, Schmelzp. 109—110°, entsteht beim Uebergiessen des staubfein gepulverten Silbersalzes mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl. Die Reaction beginnt ohne äussere Wärmezufuhr und wird durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls erhält man den Methylester durch Auskochen des Rückstandes mit

Methylalkohol, aus dem er in weissen, tafelförmigen Blättchen krystallisirt.

I. 0,2054 g gaben 0,4447 CO₂ und 0,0910 H₂O.

II. 0,2180 g „ 0,4699 CO₂ „ 0,1015 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₀ O ₅	I Gef.	II Gef.
C	59,43	59,05	58,79
H	4,55	4,97	5,22
O	36,02	—	—

Der Methylester löst sich leicht in warmem, weniger leicht in kaltem Methylalkohol, ebenso verhält er sich zu Aethylalkohol, ohne dass auch durch längeres Kochen damit ein Austausch des Methyls gegen Aethyl stattfindet.

Die o-Oxyphenylglyoxylsäure selbst wurde neben Salicylsäure von Adolf Baeyer und Paul Fritsch¹²⁾ aus einer Lösung von Isatin in Alkalilauge und Natriumnitrit und Schwefelsäure, sowie von R. Störmer und B. Kahlert¹³⁾ aus Isonitrosocumaranon mit Salzsäure gewonnen. Noch ist nicht mit völliger Sicherheit festgestellt,¹⁴⁾ ob diese Säure wie ihre Acetylverbindung sowohl wasserfrei als mit 1 Mol. Wasser verbunden auftreten kann. Wir haben die o-Acetoxyphenylglyoxylsäure und die o-Oxyphenylglyoxylsäure noch nicht in einander überzuführen versucht.

Ebenso wenig wie Philipp Schad¹⁵⁾ das o-Oxyphenylglyoxylsäurelacton aus der freien o-Oxyphenylglyoxylsäure darstellen konnte, gelang es uns diese Verbindung durch Erhitzen der o-Acetoxyphenylglyoxylsäure zu bereiten. Vielleicht eignet sich dazu der oben beschriebene Methylester der o-Acetoxyphenylglyoxylsäure, den wir auf sein Verhalten beim Erhitzen noch nicht untersuchten. Wie denn überhaupt diese Arbeiten noch in vieler Hinsicht der Weiterführung bedürfen.

¹²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 973 (1884).

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1645 (1902).

¹⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4346 (1902).

¹⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 220 (1893).