Schale im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und schwach angefeuchtetem Kaliumhydroxyd eingedunstet, wobei 1,8 g Tetramethylspirodihydantoin auskrystallisierten; ber. 2,1 g. Nach Krystallisation aus Alkohol schmolz der Stoff bei 228—229° (k. Th.). Ebenso lag der Schmelzpunkt eines Gemisches mit einem reinen Präparate. Dieses dürfte das beste Verfahren zur Darstellung sein.

Über die Isomerie der Formylphenylessigester;

von *Wilhelm Wislicenus*.

[Vierte Abhandlung.]¹⁾

Über den Formylphenylessigsäuremethylester;

in Gemeinschaft mit

Kurt Börner, Paul Kurtz und Ernst A. Billhuber.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Tübingen.]

(Eingelaufen am 31. März 1916.)

Den *Formyl-* oder *Oxymethylen-phenylessigsäuremethylester* haben zuerst Bishop, Claissen und Sinclair²⁾ nach dem von mir für den Äthylester³⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Sie beschreiben ihn als farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep. 135—136° bei 14 mm Druck, das mit Eisenchlorid eine dunkelrotviolette Färbung, mit Essigsäureanhydrid ein öliges Acetat liefert. Eine eingehendere Untersuchung hat später auf meine Ver-

¹⁾ Dritte Abhandlung, diese Annalen 389, 265 (1912).

²⁾ Diese Annalen 281, 398 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2930 (1887).

anlassung K. Börner¹⁾ im Würzburger Laboratorium durchgeführt. Sie ist inzwischen im Tübinger Laboratorium durch meinen Assistenten P. Kurtz und neuerdings durch E. Bilhuber fortgeführt und ergänzt worden. Das Hauptinteresse an dem *Methylester* nehmen seine Isomerieverhältnisse und der Vergleich mit den analogen Erscheinungen beim *Äthylester* in Anspruch. Man wird erwarten, daß sie bei beiden Estern übereinstimmen, da es ja an sich keinen bedeutenden Einfluß auf die Konstitutionsverhältnisse des Säurerestes haben kann, wenn die Veresterung durch den Methyl- an Stelle des Äthylalkohols erfolgt ist. Es wiederholen sich in der Tat beim *Methylester* die wesentlichen Züge, die den Isomeriefall beim *Äthylester* kennzeichnen, in einer Weise, daß man den isomeren Formen in beiden Fällen analoge Konstitution zuerkennen muß. Immerhin sind auch einige auffallende Unterschiede vorhanden. Vor allem fehlen die „Mischformen“ des Äthylesters. Der Fall wird dadurch einfacher und durchsichtiger. Der Grund für diese der Untersuchung günstige Verschiedenheit liegt vermutlich darin, daß beim Methylester *beide Formen krystallisieren* (im Gegensatz zu der oben angeführten Angabe von Bishop, Claisen und Sinclair).

Die α -Form bildet sich beim Ansäuern der Kupferverbindung; sie fällt ferner aus der wäßrigen Lösung der Natrium- oder Kaliumverbindung bei *allmählichem* Säurezusatz aus. Man erhält sie immer, wenn Lösungen des freien Esters nach einigem Stehen abgedunstet werden, so z. B. auch, wenn die β -Form in Benzol aufgelöst war. Aus dieser entsteht sie ferner beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ist sie das *einzige Produkt*. Sie krystallisiert in farblosen Blättchen oder Tafeln von rhombischem Umriß, am besten aus Petroläther. Ihr Schmelzpunkt (40—41°) liegt tiefer als der der β -Form. Im

¹⁾ Dissertation, Würzburg 1899. Ein kurzes Referat ist seinerzeit im Zentralbl. 1900, I, 122 erschienen.

Vakuum ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. In Benzol, Chloroform, Äther löst sie sich außerordentlich leicht. Auch in Petroläther ist sie leicht löslich, krystallisiert aber aus gesättigten Lösungen beim Abkühlen wieder aus. Während sie in diesen Medien viel leichter löslich ist als die β -Form, ist das Verhältniß umgekehrt bei Methylalkohol und Wasser. In ersterem ist sie nur noch „ziemlich leicht“, in Wasser so gut wie nicht löslich.

Die alkoholischen Lösungen werden auf Zusatz einer kleinen Menge von Eisenchloridlösung tiefblauviolett¹⁾; mit Kupferacetatlösung fällt sofort das grüne krystallisierende Kupfersalz aus. Phenylisocyanat wirkt unter schwacher Selbsterwärmung und anfänglicher Verflüssigung auf die α -Form ein. Nach mehrtägigem Stehen ist der Ester vollständig in das Additionsprodukt (Nadeln vom Schmelzp. 133—134°) verwandelt. Beim Schütteln mit einer Lösung von fuchsinschwefliger Säure bleiben die Kryställchen der α -Form zunächst unverändert. Erst nach mehreren Minuten beginnen sie sich langsam blau zu färben. Im Verhalten zu Eisenchlorid, Kupferacetat, Phenylisocyanat und fuchsinschwefliger Säure besteht ein beträchtlicher Unterschied von der β -Form. Den drei erstgenannten Reagenzien gegenüber ist die α -Form viel reaktionsfähiger als die β -Form, mit dem vierten reagiert dagegen die β -Form viel rascher.

Kein Unterschied zwischen beiden Formen besteht im Verhalten zu verdünntem Alkali; beide werden anscheinend gleich schnell gelöst. Ebenso addieren beide Formen in alkoholischer Lösung gleich leicht und vollständig Brom und verbinden sich mit p-Nitrobenzoldiazohydrat. Nach dem ganzen Verhalten hat die α -Form die Konstitution eines typischen Enols und ist als „*Oxy-methylenphenylessigsäuremethylester*“

zu bezeichnen.

¹⁾ „Rotviolett“, wie Bishop, Claisen und Sinclair angeben, ist der Farbenton nicht.

Die β -Form kann, wie beim Äthylester, dadurch erhalten werden, daß man die Lösung der Natrium- oder Kaliumverbindung plötzlich übersäuert oder noch besser dadurch, daß man die wäßrige Lösung der Natriumverbindung in kalte überschüssige, nicht zu verdünnte Schwefelsäure einrührt. Dies ist aber bisher der einzige Weg zur Gewinnung der β -Form geblieben. Aus der α -Form entsteht sie auch nur, wenn man zuvor eine alkalisch-wäßrige Lösung herstellt und, wie oben angegeben, behandelt. Eine freiwillige Umlagerung der α - in die β -Form ist nicht beobachtet worden.¹⁾ Hierin unterscheidet sich der Methyl- vom Äthylester. Die ölige α -Form des letzteren enthält sehr bald etwas von der festen (β - oder γ -)Form, die dann allmählich auskrystallisiert. Diese Umlagerung tritt bei dem Methylester nicht in merkbarem Umfang ein.

Die β -Form des Formylphenylessigsäuremethylesters krystallisiert aus warmem Benzol, wenn man rasch arbeitet, in Blättchen von dreieckigem Umriß, die bei 91—93° schmelzen. Sie ist weniger beständig als die α -Form. An feuchter Luft werden die Krystalle bald weich und gehen dabei teilweise in die α -Form über. Im Exsiccator halten sie sich länger und verlieren innerhalb der ersten Tage auch im Vakuum nichts an Gewicht. Daraus geht hervor, daß die β - im Gegensatz zur α -Form bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist. Die alkoholische Lösung gibt (frisch in der Kälte bereitet) keine Eisenchloridreaktion. Die Löslichkeitsverhältnisse sind schon bei der α -Form erwähnt worden. Charakteristisch ist im Vergleich zu dieser die geringere Löslichkeit in Benzol und namentlich in Petroläther, sowie die größere Löslichkeit in Methylalkohol und in Wasser. In diesem ist die β -Form etwa im Verhältnis von 1:120 löslich. Solche Lösungen scheiden nach

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn E. A. Bilhuber tritt auch bei längerem Erhitzen von α -Ester auf 45° oder 120° keine β -Form auf.

einigem Stehen langsam kleine flimmernde Krystallblättchen der in Wasser fast unlöslichen α -Form aus.

Die Konstitution der β -Form festzustellen, bietet Schwierigkeiten, die am Schlusse dargelegt werden sollen.

Eine Übersicht über die Eigenschaften der beiden Formen des Formylphenylessigsäuremethylesters gibt die folgende Zusammenstellung:

Formylphenylessigsäuremethylester.

	α	β
Aussehen	Blättchen oder Tafeln von rhombischem Umriß (aus Petroläther)	Blättchen von dreieckigem Umriß (aus Benzol)
Schmelzpunkt	40—41°	91—93°
Siedepunkt	123—125° bei 12 mm	(Umwandlung in α)
Löslichkeit	leichter als β in Äther, Benzol, Petroläther	leichter als α in Methylalkohol, Wasser (in letzterem schwerlöslich)
Eisenchlorid in der frischen alkoholischen Lösung	tiefblauviolette Farbe	keine Reaktion
Kupferacetat	bildet sofort die Kupferverbindung	Die Kupferverbindung entsteht erst nach längerem Stehen und langsam (infolge Umlagerung)
Phenylisocyanat	gibt langsam das Additionsprodukt	reagiert viel langsamer und unvollständig (wohl erst nach der Umlagerung in α)
Fuchsin-schweflige Säure	Färbung tritt erst nach einiger Zeit und langsam ein	Färbung nach wenigen Sekunden deutlich und sehr bald intensiv
Haltbarkeit	ziemlich beständig	unbeständig (Umlagerung in α)
Flüchtigkeit	Im evakuierten Exsiccator merklich flüchtig	nicht flüchtig
Aus der wäßrigen Lösung der Alkalisalze	bei allmählichem Ansäuern	bei plötzlichem Übersäuern in der Kälte (Darstellungsverfahren)

	α	β
Umlagerungen		
a) beim Erhitzen	$\alpha \leftarrow \beta$	
b) Lösungsmittel		
1. Benzol, Petrol- äther (in Wasser teilweise)	$\alpha \leftarrow \beta$	
2. Methylalkohol	wahrscheinlich $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (s. u.)	
Methylalkohol	gibt direkt kein An- lagerungsprodukt	wird schnell angelagert
In verdünntem Alkali	leicht löslich	leicht löslich
Brom in alkoholi- scher Lösung	wird addiert	wird addiert

Addition von Methylalkohol an die β -Form des Formylphenylelessigäuremethylesters.

Der Äthylester der Formylphenylelessigsäure verändert sich langsam in *alkoholischer* Lösung, wie schon vor längerer Zeit festgestellt worden ist.¹⁾ Wählt man als Ausgangsmaterial die α -Form, so bemerkt man eine langsam erfolgende *Abnahme* der Stärke der *Eisenchloridreaktion*. Gleichzeitig tritt eine *Kontraktion* der Lösung ein.²⁾ Hand in Hand damit geht auch eine Abnahme der Additionsfähigkeit für *Brom*, wie Kurt H. Meyer³⁾ neuerdings nachgewiesen hat.

Der Vorgang ist bei gewöhnlicher Temperatur nach 1—2 Tagen beendet. Durch kolorimetrischen Vergleich mit Hilfe der Eisenchloridreaktion wurde festgestellt, daß hierbei schließlich derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, einerlei, ob man von der eisenfärbenden α - oder von der nichtfärbenden β -Form ausgeht. In dieser Erscheinung habe ich vor Jahren⁴⁾ eine wechselseitige Umlagerung von desmotropen Formen erblickt:

¹⁾ Diese Annalen **291**, 176 (1896).

²⁾ J. Traube, diese Annalen **291**, 189 (1896).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2864 (1912).

⁴⁾ a. a. O.

und die *in Lösung gebildete Aldoform* wegen des Mangels der Eisenchloridreaktion für identisch mit der gegen Eisenchlorid reaktionslosen, in festem Zustand isolierten β - oder γ -Form gehalten. Wiederholt, aber immer vergeblich habe ich versucht, durch Abdunsten einer „alten“ alkoholischen Lösung die darin enthaltene Form (also die vermutete Aldoform oder ein an dieser reiches Gemisch) zu isolieren. Das Ergebnis war immer dieses: Der Verdunstungsrückstand war *flüssig* und gab wieder *starke Eisenchloridreaktion*, enthielt also mindestens sehr viel von der zurückgebildeten α -Form. Wurde der Versuch, um das Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur zu beschleunigen, im evakuierten, mit konz. Schwefelsäure beschickten Exsiccator durchgeführt, so wog der Rückstand immer etwas *weniger* als die ursprünglich zur Probe verwendete Menge des Esters. *Während des Abdunstens bildet sich also offenbar α -Form zurück* und gleichzeitig verflüchtigt sich von dieser eine kleine Menge. Die Rückbildung der α -Form konnte mit der Zunahme der *Konzentration* der alkoholischen Lösung während des Abdunstens zusammenhängen, in dem Sinne, daß höhere Konzentration die α -Form im Gleichgewicht begünstigt.¹⁾

Die Untersuchung des *Methylesters* der Formylphenyl-essigsäure in methylalkoholischer Lösung hat in diese Angelegenheit neues Licht gebracht. Zwar konnten an dieser Lösung dieselben Beobachtungen wie beim *Äthyl-*ester in äthylalkoholischer Lösung (Abnahme der Eisenchloridreaktion, Kontraktion) gemacht werden und auch das Endresultat des Verdunstens war schließlich dasselbe, wenn der Versuch lange genug durchgeführt war (geringeres Gewicht des Rückstandes, starke Eisenchloridreaktion infolge der Rückbildung der α -Form). Es gelang aber schließlich, ein bei dieser Gelegenheit

¹⁾ Diese *Annalen* **291**, 181 (1896).

entstehendes *Anlagerungsprodukt* von Methylalkohol an den Formylphenylessigsäuremethylester zu fassen. Bei sehr beschleunigtem Abdunsten der Lösung erhält man es meistens mit etwas α -Form gemischt; es ist aber leicht in reinem Zustand zu gewinnen, wenn man die nicht zu verdünnte methylalkoholische Lösung *stark abkühlt*. Die sich ausscheidenden Krystalle des Methylalkoholates können in kleiner Menge aus warmem Benzol umkrystallisiert werden. Sie schmelzen in reinem Zustand bei 89 bis 92° und könnten, da sie auch keine Eisenchloridreaktion zeigen, mit der β -Form verwechselt werden, wenn sie nicht aus Benzol in einer ganz anderen Form (*farblose lange Nadeln*) krystallisierten. Die Zusammensetzung ist $C_{10}H_{10}O_3 + CH_4O$.

Von besonderer Bedeutung ist die *verschiedene Leichtigkeit*, mit der die beiden Formen des Formylphenylessigsäuremethylesters Methylalkohol addieren. Eine Lösung der β -Form gibt schon nach 1stündigem Stehen beim Abkühlen die Krystalle des Anlagerungsproduktes. Bei der α -Form dauert es viel länger; nach etwa 7stündigem Stehen kann man neben unveränderter α -Form eben etwas von dem Alkoholat nachweisen und erst nach 20—24 Stunden ist das letztere in gleicher Menge vorhanden, wie bei der Anwendung von β -Form schon nach 1—3 Stunden.

Zur Erklärung dieses auffallenden Unterschieds liegt es nahe, anzunehmen, daß *nur die β -Form zur Addition von Methylalkohol befähigt ist*, und daß die α -Form *sich erst umlagern muß*, ehe sie das gleiche Produkt zu liefern imstande ist. Eine zweite Möglichkeit, die nicht auszuschließen ist, wäre die, daß die β -Form sich selbst erst in eine *neue additionsfähige Form* umlagert, dies aber wesentlich schneller tut als die α -Form.

Das Methylalkoholat des Formylphenylessigsäuremethylesters verliert leicht wieder Methylalkohol; die Verbindung ist also locker. Dies geschieht z. B. beim Erwärmen, aber auch schon beim Stehen an der Luft und rascher noch im evakuierten Exsiccator. Dabei verflüssigt sich

die Masse unter Gewichtsverminderung und zeigt dann starke Eisenchloridreaktion. Nach längerem Stehen krystallisiert die α -Form. *Es entsteht also aus dem Additionsprodukt bei der Abspaltung des Methylalkohols die α -Form.* Da diese im Exsiccator selbst etwas flüchtig ist, so erhält man einen Rückstand, der weniger wiegt, als berechnet ist, und man kann den Methylalkoholgehalt auf diesem Wege nicht bestimmen.

Über das Additionsprodukt kann man also β - in α -Form umwandeln. Die Frage, ob sich in diese Reaktionsfolge noch eine weitere Form als Umlagerungsprodukt der β -Form einschleibt, muß vorläufig offengelassen werden.

Eine ähnliche Additionsfähigkeit für Alkohole zeigt bekanntlich das *Chloral*, das eine typische und nicht enolisierbare *Aldehydgruppe* besitzt.¹⁾ Aus dieser Analogie könnte man folgern, daß in der methylalkoholischen Lösung des Formylphenylelessigsäureesters eine Form mit echter Aldehydgruppe vorhanden ist oder durch Umlagerung entsteht. Man würde dann zu der folgenden einfachen Formulierung der Addition und Abspaltung von Methylalkohol kommen:

I. Geht man von einer Enolform aus, so wird zunächst die von mir schon früher angenommene desmotrope Umlagerung eintreten:

II. Es folgt die Addition von Methylalkohol an die Aldehydgruppe:

¹⁾ Herr Koken hat festgestellt, daß beim Auflösen von Chloral in Methylalkohol ebenfalls eine Kontraktion infolge der Bindung von Methylalkohol eintritt. Die Reaktion verläuft fast momentan und unter starker Erwärmung.

Ob dieser Vorgang in der Lösung umkehrbar ist, d. h. ob im Gleichgewicht etwas freie Aldoform erhalten bleibt, kann zurzeit nicht entschieden werden. Doch ist dies wahrscheinlich, da auch für die Chloralalkoholate Bildung und Spaltung in Lösung nachgewiesen ist.¹⁾

III. Die Abspaltung des Methylalkohols beim Abdunsten der Lösung nach der Entfernung des Lösungsmittels oder beim Verweilen des festen Additionsproduktes an der Luft oder im Exsiccator erfolgt so, daß Enolform, und zwar die eisenfärbende α -Form, gebildet wird:

Diese Formulierung stützt sich auf die Analogie mit dem Verhalten des Chlorals und läßt die Alkoholaddition als eine echte Aldehydreaktion erscheinen. Wie weit diese Annahme berechtigt ist, müssen weitere Untersuchungen erst noch erweisen. Additionen von Alkoholen sind bisher nur in vereinzelten Fällen beobachtet worden, und es fehlt auch nicht an Angaben, wonach die Reaktion auch an Kohlenstoffdoppelbindungen eintritt. H. Biltz²⁾ hält die Anlagerung von Alkohol geradezu für eine charakteristische Reaktion auf Doppelbindungen. Indessen sind es in diesen Fällen meistens nicht direkte Additionen sondern Begleiterscheinungen anderer Reaktionen. Auch scheint häufig die Mitwirkung von Alkalien oder Alkaliäthylenaten nötig zu sein, um die Kohlenstoffdoppelbindung zur Alkoholaddition zu befähigen.³⁾ Ander-

¹⁾ Gadamer und Kuntze, Arch. f. Pharm. **246**, 89, 91 (1908).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2080 (1896); **32**, 652 (1899).

³⁾ Vgl. z. B. Claisen, Crismer, diese Annalen **218**, 129 (1883); Purdie, Marshall, Journ. chem. soc. 1891, I, 468. Der Dinitrozimtsäureester nimmt schon beim Umkrystallisieren Alkohol auf. Friedländer, Mähly, diese Annalen **229**, 218 (1885). Eine vollständige Literaturzusammenstellung ist mit diesen Hinweisen nicht beabsichtigt.

seits haben Roser¹⁾, Freund²⁾ und Gadamer³⁾ Fälle beschrieben, in denen wie beim Chloral die Anlagerung von Alkohol als echte Aldehydreaktion erscheint. Sollte sich diese letzte Auffassung weiterhin bestätigen, so würde sich für den Formylphenylessigester ergeben, daß die weitaus leichter reagierende β -Form entweder selbst eine wahre Aldehydgruppe enthält, oder aber der echten Aldoform näher steht, leichter in sie übergeht, als die α -Form. Im ganzen scheinen mir die bisher beobachteten Alkoholadditionen noch zu selten zu sein, um in Konstitutionsfragen sichere Schlüsse zu erlauben.

In den methylalkoholischen Lösungen des Formylphenylessigsäuremethylesters ist also nach einigem Stehen Methylalkoholat enthalten. Dieses ist nicht nur nach dem Abdunsten des Lösungsmittels leicht spaltbar, sondern auch durch chemische Reagenzien, wie Eisenchlorid, Kupferacetat oder fuchsinschweflige Säure. Versetzt man eine „alte“ methylalkoholische Lösung mit etwas Eisenchloridlösung, so ist die Färbung sehr gering und kann bei verdünnteren Lösungen ganz ausbleiben. Es ist also keine α -Form vorhanden. Läßt man aber eine solche mit Eisenchlorid versetzte Mischung stehen, so tritt die Färbung allmählich wieder auf. Das Alkoholat verliert Alkohol und gibt die farbige Ferriverbindung der α -Form, aber bemerkenswert langsam.

Ebenso gibt die „alte“ methylalkoholische Lösung der α -Form (wie auch die „frische“ Lösung der β -Form) mit Kupferacetat zunächst keine Kupferverbindung. Erst nach einigem Stehen beginnt eine langsam fortschreitende Krystallisation der grünen Nadeln. Auch hier erweist sich das Alkoholat als spaltbar.

¹⁾ Diese *Annalen* **254**, 362 (1889).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2337 (1889). Freund und Fleischer beschreiben einen Fall, wo eine Ketoform durch Addition und Wiederabspaltung von Methylalkohol, genau wie es hier angenommen wird, in eine Enolform übergeht. Diese *Annalen* **379**, 27, 28 (1911).

³⁾ Arch. f. Pharm. **243**, 15 (1905).

Auf Zusatz von fuchsinschweflicher Säure¹⁾ bemerkt man bei vergleichenden Versuchen, daß eine Färbung am schnellsten bei der *frischen* Lösung der β -Form, etwas langsamer bei der „alten“ alkoholat-haltigen Lösung von β - oder α -Form und am langsamsten bei der „frischen“ Lösung der α -Form eintritt. Auch hier scheint also eine Abspaltung des Methylalkohols der Einwirkung des „Aldehydreagens“ voranzugehen. Daß die methylalkoholische Lösung Brom nicht sofort addiert, zeigt, daß die Kohlenstoffdoppelbindung in dem Alkoholat nicht vorhanden ist.

Die Bildung von Alkoholaten scheint eine häufige Reaktion zu sein, die näher untersucht werden soll. Bisher ist die Addition von Methylalkohol beim Formyl-desoxybenzoin und früher schon beim Fluorenoxalsäuremethylester²⁾ beobachtet worden.

Für den Formylphenylessigsäureäthylester haben Michael und Fuller³⁾ schon früher die Bildung von „Additions“- oder „Assoziations“-Verbindungen mit Methyl- und Äthylalkohol angenommen. Diese Annahme hat sich durch unsere Beobachtungen als richtig erwiesen. Im übrigen kann man in der Abhandlung von Michael und Fuller weder einen Beweis für die Existenz dieser Produkte noch auch ein klares Bild über die Zusammensetzung und Natur derselben finden. Das liegt offenbar daran, daß beim Äthylester die Isolierung der Produkte viel schwieriger als bei dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methylester, vielleicht unmöglich ist. Nach den Genannten „*liefern die isomeren Formylphenylessigsäureäthylester mit Methyl- und Äthylalkohol ölige, unbeständige, in Petroläther unlösliche Additionsprodukte, welchen in allen Fällen der α -Ester zugrunde liegt.*“⁴⁾ Im experimentellen Teil⁵⁾ wird die Bereitung folgendermaßen beschrieben: „1 g

¹⁾ Der Methylalkohol muß aldehydfrei angewendet werden.

²⁾ W. Ney, Diss. Tübingen 1904, 27 f.

³⁾ Diese Annalen **391**, 279 (1912).

⁴⁾ Diese Annalen **391**, 279 (1912).

⁵⁾ Diese Annalen **391**, 291 (1912).

des Esters wurde in 4 ccm Alkohol (gemeint ist Methylalkohol) gelöst und nach einer Woche bei Zimmertemperatur die Lösung im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende farblose, dickflüssige Öl wog 3 g, zeigte nicht die Eisenchloridreaktion, war in Benzol usw. „leicht“ . . . und in 35 Tln. Petroläther löslich.“ Nach diesen Gewichtsangaben würde das Additionsprodukt auf 1 Mol. Ester 12 Mol. Methylalkohol enthalten. Daß dies eine Additionsverbindung sei, wird um so unwahrscheinlicher, als das Öl nach einer Woche im Exsiccator etwa 60 Proz. an Gewicht verlor, was Michael und Fuller offenbar auf eine allmähliche Abspaltung von Methylalkohol aus der Additionsverbindung auffassen. Nach unserer Meinung handelt es sich hier um eine noch nicht völlig abgedampfte *methylalkoholische Lösung*, in der nach unseren Beobachtungen allerdings ein Additionsprodukt, aber von der Formel $C_{11}H_{12}O_3 \cdot CH_4O$, also aus je 1 Mol. Ester und 1 Mol. Methylalkohol bestehend, gelöst ist. Die besonderen Eigenschaften des vermeintlichen Additionsproduktes, der Mangel der Eisenchloridreaktion und die Schwerlöslichkeit in Petroläther, kommen auch einer solchen methylalkoholischen Lösung zu¹⁾ und würden selbst bei einer methylalkoholischen Lösung zu finden sein, wenn sie kein Additionsprodukt, sondern die reine Aldoform enthielte. Abgesehen von dem etwas unbestimmten Merkmal der „Dickflüssigkeit“, die wir indessen nicht zu bestätigen vermögen, bleibt also nichts übrig, was in den Mitteilungen von Michael und Fuller als ein experimenteller *Beweis* für die Existenz eines Additionsproduktes aufgefaßt werden könnte.

Die Tatsache, daß die β -Form des Methylesters wesentlich rascher den Alkohol addiert als die α -Form, läßt beim Äthylester für die festen Formen (die bei 70° schmelzende β - oder die bei etwa 100° schmelzende γ -Form) das gleiche Verhalten voraussehen. Die genannten Forscher haben dies nicht beobachtet und wohl

¹⁾ Auch Methylalkohol selbst ist in Petroläther schwer löslich, in der Kälte schwerer als in der Wärme.

auch nicht beobachten können, weil sie das Additionsprodukt nicht wirklich nachgewiesen haben. Wir haben, wie oben ausgeführt, aus dieser Tatsache den Schluß gezogen, daß die α -Form zuerst eine Umlagerung erleidet, ehe sie zur Alkoholaddition befähigt ist, und es liegt nahe, diese Umlagerung als desmotrope Reaktion aufzufassen, bei der die Aldoform entsteht. Aus diesen Gründen halten wir die Bemerkungen von Michael und Fuller¹⁾, daß den „Additionsprodukten in allen Fällen der α -Ester zugrunde liegt“ oder daß die Additionsprodukte „aus dem α -Derivat und dem Lösungsmittel bestehen“, in dieser allgemeinen Form nicht für richtig. Nur insofern, als bei der *Abspaltung* des Alkohols die α -Form zurückbleibt, besteht eine nähere Beziehung zwischen den Additionsprodukten und dieser Form.

Die Addition von Alkohol an den Formylphenyl-essigsäuremethylester ist dem Massenwirkungsgesetz unterworfen. Daraus erklärt sich die früher²⁾ festgestellte Tatsache, daß bei höherer Konzentration der „alten“ alkoholischen Lösungen die Eisenchloridreaktion verhältnismäßig stärker ist als bei größerer Verdünnung, d. h. daß in dem sich einstellenden Gleichgewicht verhältnismäßig um so mehr von der eisenfärbenden α -Form vorhanden ist, je konzentrierter die alkoholische Lösung, d. h. je geringer die Mengen des Alkohols ist. In der methylalkoholischen Lösung spielen sich also wahrscheinlicher Weise folgende umkehrbare Reaktionen ab³⁾:

¹⁾ Diese Annalen **391**, 279 (1912); **406**, 143 (1914).

²⁾ Diese Annalen **291**, 181 (1896).

³⁾ Diese Formulierung soll zurzeit noch nicht als bewiesen hingestellt werden.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich wiederholt, daß die Anwesenheit der Aldoform im Gleichgewicht nur als wahrscheinlich angenommen wird, ihre Menge wird jedenfalls gering sein. Daß sie aber als Zwischenstufe der Reaktion eine Rolle spielt, geht unseres Erachtens nicht nur aus der Analogie mit der Alkoholaddition durch wahre Aldehyde, wie Chloral, sondern auch daraus hervor, daß die Gesamtreaktion bei Anwendung der typischen Enolform, d. h. der α -Form, sehr *langsam* erfolgt. Dieser langsame Verlauf ist gewöhnlich ein Zeichen für eine desmotrope Umlagerung, während die Alkoholaddition an eine Aldehydgruppe schnell vor sich geht.

Damit stimmt auch das Ergebnis einer noch nicht ausführlich veröffentlichten Arbeit von W. Wislicenus und H. Göz¹⁾ überein, in welcher die Reaktion dilatometrisch verfolgt worden ist. Sie hat sich danach als monomolekular erwiesen. Dies deutet ebenfalls auf eine meßbar langsam verlaufende desmotrope Umlagerung hin. Die schneller und bei einem großen Alkoholüberschuß ablaufende bimolekulare Addition von Alkohol hat in diesem Fall keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Es ist ferner verständlich, daß auf Zusatz von Benzol und ähnlichen (nicht dissoziierenden) Lösungsmitteln das labile Additionsprodukt zerfällt, da die Konzentration des Alkohols vermindert wird. Diese Lösungsmittel begünstigen gleichzeitig die α -Form, die sich dann durch die Eisenchloridreaktion verrät.

Die von Michael und Fuller angenommene und von uns bewiesene Existenz von Additionsprodukten der Formylphenylessigester mit Alkohol ist eine für das

¹⁾ Vgl. H. Göz, Dissertation, Tübingen 1910, und Chemikerzeitung 35, 1325 (1911). Die Arbeit war noch vor der Feststellung durchgeführt worden, daß eine Alkoholaddition stattfindet, und berücksichtigt auch deshalb bei den theoretischen Schlußfolgerungen diese nicht.

Verhalten desmotroper Substanzen in Lösung wichtige Tatsache. Wir müssen Michael¹⁾ zustimmen, wenn er z. B. hervorhebt, daß die physikalisch-chemischen Untersuchungen alkoholischer Lösungen von Brühl²⁾ eine andere Deutung erhalten müssen, als ihnen bisher gegeben worden ist. Die spektrochemischen Konstanten dieser Lösungen sind im wesentlichen nicht auf eine Aldoform, sondern auf ein Additionsprodukt mit Alkohol zurückzuführen.

Eine Erklärung finden durch die Tatsache der Alkoholaddition die Beobachtungen von J. Traube³⁾, der gefunden hat, daß die alkoholische Lösung der α -Form des Äthylesters beim Stehen eine Zunahme des spezifischen Gewichtes (also eine Kontraktion) erfährt. Bei der alkoholischen Lösung der β -Form ist das höhere spezifische Gewicht schon bei der frischen Lösung gefunden worden. Die damals gemachte Annahme, daß in alkoholischer Lösung komplexere Moleküle entstehen, ist unnötig geworden. Die Kontraktion der Lösung in Alkohol ist eine Folge der Verbindung des Esters mit dem Lösungsmittel, die bei der α -Form langsam, bei der β -Form schnell eintritt.

Die noch nicht abgeschlossene weitere Untersuchung über Alkoholadditionen hat bereits Anhaltspunkte dafür ergeben, daß auch der Oxalessigsäuremethylester ein derartiges Anlagerungsprodukt mit Methylalkohol gibt. Die physikalisch-chemische Untersuchung der Keto-Enol-desmotropen Substanzen in Lösung wird deshalb künftig mit der möglichen Bildung solcher Additionsprodukte in alkoholischer Lösung zu rechnen haben. Ob sich die Kontraktion der Lösung als allgemeines Merkmal für die eintretende Addition erweisen wird, soll durch neue Versuche festgestellt werden.

¹⁾ Diese Annalen **406**, 143 (1914).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 161 (1900).

³⁾ Diese Annalen **291**, 188 (1896).

Die Konstitution der Formylphenylelessigsäuremethylester.

In früheren Arbeiten über den Formylphenylelessigsäureäthylester ist immer darauf hingewiesen worden, daß die flüssige α -Form sich wie eine typische Enolform verhält. Auch beim Methylester gelten dieselben Gründe, und es ist kein Zweifel, daß die bei 40—41° schmelzende, mit Eisenchlorid und Kupferacetat sofort reagierende α -Form als „Oxymethylenphenylelessigester“ $\text{CH(OH):C(C}_6\text{H}_5\text{).COOCH}_3$ aufzufassen ist. Die β -Form dagegen bietet der Erklärung Schwierigkeiten, die dieselben sind wie beim Äthylester.

Eine Reihe von Tatsachen sprechen für das Vorliegen einer „Aldoform“

andere für eine zweite — geometrisch isomere — Enolform. Alle diese Möglichkeiten sind in den Arbeiten über den Äthylester schon in Betracht gezogen worden.¹⁾ Die Sache liegt heute so, daß die Gründe für die Annahme einer Aldoform im β -Ester an Gewicht verloren haben. • Namentlich gilt dies, wie eben ausgeführt, für die physikalisch-chemischen Eigenschaften, die in der alkoholischen Lösung der β -Form gemessen worden sind.

Dagegen sind die Gründe, welche die β -Form als ein zweites *Enol* erscheinen lassen, in neuerer Zeit wesentlich verstärkt worden. Zu diesen gehörte schon bisher die Alkalilöslichkeit des β -Esters, die ungefähr der des α -Esters gleich ist.²⁾ In dieser Hinsicht besteht auch ein deutlicher Unterschied zwischen ihm und den inzwischen bekannt gewordenen echten Ketoformen desmotroper Substanzen. Es könnte hier nun allerdings zugunsten der Auffassung des β -Esters als Aldoform

¹⁾ Diese Annalen 291, 152 (1896); 312, 62 (1900); 389, 270 (1912).

²⁾ Diese Annalen 389, 266 (1912).

noch auf die bekannte Empfindlichkeit der Aldehydgruppe gegen Alkalien hingewiesen werden. Die schnellere Löslichkeit des β -Esters in Alkali könnte darin ihren Grund haben, daß hier das Alkali eine viel raschere Umlagerung in die für die Salzbildung notwendige Enolform herbeiführen kann, als bei den weniger reaktionsfähigen Ketoformen.

Ein größeres Gewicht ist den neueren Untersuchungen von Kurt H. Meyer¹⁾ und Scheiber und Herold²⁾ beizumessen. Kurt H. Meyer hat durch seine Bromtitrationsmethode bei allen isolierten Formen des Formylphenylelessigsäureäthylesters die ungesättigte Natur, d. h. also eine Kohlenstoffdoppelbindung nachgewiesen. Wir haben festgestellt, daß auch die beiden Formen des Formylphenylelessigsäuremethylesters in *frischer* methylalkoholischer Lösung unterschiedslos und fast quantitativ Brom addieren. Kurt H. Meyer hat ferner die Abnahme der Aufnahmefähigkeit für Brom nach achttägigem Stehen einer methylalkoholischen Lösung des Äthylesters beobachtet und damit die *Abnahme der Enolform* bestätigt, die schon von W. Wislicenus mit Hilfe der Eisenchloridreaktion bewiesen worden war. Dies beruht aber, wie ausgeführt, auf der Bildung eines Methylalkoholats, welches nicht direkt Brom addiert. Sehr auffallend und allen Erfahrungen widersprechend ist die Mitteilung von K. H. Meyer, daß eine 8 Tage alte Benzollösung nur etwa die Hälfte Enol und zur anderen Hälfte Aldoform enthalten soll.

Qualitativ dasselbe Ergebnis bezüglich der Konstitution der α - und γ -Form des Formylphenylelessigsäureäthylesters hatte die Untersuchung von Scheiber und Herold (a. a. O.), welche die Addition von Ozon und damit die Kohlenstoffdoppelbindung nachgewiesen haben. Der Methode wohnt ein für die Konstitutionsbestimmung ungünstiges Moment inne, das ist die verhältnismäßig

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2843, 2864 (1912).

²⁾ Diese Annalen **405**, 295 (1914).

lange Dauer der Reaktion, die beim γ -Ester 5 Stunden in Anspruch nahm. Auffallend ist hier wieder der zeitliche Unterschied in der Reaktion der verschiedenen Formen. γ -Ester wird viel langsamer von Ozon verändert. Scheiber und Herold führen dies allerdings auf die geringere Löslichkeit zurück. Durch die niedrige Temperatur, bei der die Ozonisierung vor sich geht, wird dieser Nachteil aber wohl wieder ausgeglichen.

Jedenfalls ist durch diese Untersuchungen die Wahrscheinlichkeit, daß die β - (bzw. γ -)Formen der Formylphenylessigester der von dem einen von uns zuerst angenommenen Aldoform

entsprechen, geringer geworden. Doch muß auch dann noch von diesen Formen als charakteristisch hinzugefügt werden, daß sie sozusagen der Aldoform näher stehen als die α -Ester. Den verschiedenen Veränderungen, die als echte Aldehydreaktionen gelten, sind die β -Formen leichter zugänglich als die Isomeren. So färben sie sich rascher mit fuchsinschwefliger Säure, der β -Methylester addiert rascher Methylalkohol.

Es lag nahe, für die β - bzw. γ -Form des Äthylesters eine „Aldo-enolform“ in Betracht zu ziehen¹⁾:

Gegen diese haben sich neuerdings Michael²⁾ und

¹⁾ Diese Annalen **389**, 291 (1912).

²⁾ Diese Annalen **406**, 106 (1914). Als Stütze für die Annahme einer enolisierten Carbäthoxygruppe habe ich den Dicarbäthoxyglutaconsäureester angeführt, bei dem diese Gruppe durch die momentan eintretende Eisenchloridreaktion und durch die Bildung einer Kupferverbindung auf Zusatz von Kupferacetat [Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 140 (1898); diese Annalen **297**, 88 (1897)] ebenso gut nachgewiesen ist, wie die Enolform in anderen Enolen. Michael hat mich aber mißverstanden, wenn er glaubt, ich habe mich auf die Isomerieverhältnisse dieses Esters beziehen wollen. Daß sich der Dicarboxyglutaconsäureester polymerisiert und nicht

Scheiber und Herold¹⁾ ausgesprochen. Michael führt hierfür Gründe an, die mehr auf dem Gebiet theoretischer Betrachtung liegen, während Scheiber und Herold sich auf das Ergebnis der Spaltung des Ozonanlagerungsproduktes berufen. Die Aldo-Enolform hätte dabei Phenylglyoxal liefern müssen, welches sich aber nicht hat nachweisen lassen.

Die Aldo-Enolform müßte auch, wie z. B. der Dicarboxyglutaconsäureester, die Eisenchloridreaktion zeigen. Nun hat sich bei dem γ -Formylphenylessigsäureäthylester unter ganz besonderen Versuchsbedingungen eine deutliche, wenn auch rasch vergängliche *Blaufärbung*²⁾ beobachten lassen. Mit besonderem Interesse suchten wir nach einem analogen Verhalten bei der β -Form des Formylphenylessigsäuremethylesters. Es konnten aber keine Versuchsbedingungen gefunden werden, unter denen auch bei dieser Substanz eine Färbung aufgetreten wäre. Die β -Form des Formylphenylessigsäuremethylesters ist also ganz ohne Eisenchloridreaktion und die erwähnte Beobachtung beim Äthylester ist vorläufig noch nicht völlig aufgeklärt.

Gegen die beiden Formulierungen der höher schmelzenden Formen der Formylphenylessigester, in denen eine echte Aldehydgruppe vorkommt (der reinen Aldo- und der Aldo-Enolform entsprechend), haben sich somit Einwände ergeben, die sich nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht widerlegen lassen. Es bleibt als die wahrscheinlichste Erklärung für die Exi-

isomerisiert, kann hier ganz außer Betracht bleiben und die betr. Arbeit von Guthzeit, wo dies nachgewiesen ist, brauchte deshalb auch nicht zitiert zu werden. W. Wislicenus.

¹⁾ Diese Annalen **405**, 309 (1914).

²⁾ Diese Annalen **389**, 279 (1912). Die Färbung ist nicht blauviolett wie beim α -Ester, sondern *rein blau*. Michael hat bei der Wiederholung dieses Versuches [diese Annalen **406**, 139 (1914)] eine schwache *blauviolette* Färbung beobachtet. Dies deutet auf α -Ester hin und wir müssen zur Erklärung dieses Widerspruches annehmen, daß Michael die von W. Wislicenus eingehaltenen Bedingungen nicht getroffen hat.

stanz zweier Formen des Formylphenylelessigsäuremethyl-esters (und damit auch des Äthylesters) die Annahme *geometrischer* oder *Cis-Trans-Isomerie* übrig, wie sie früher schon für den Äthylester versuchsweise aufgestellt worden war¹⁾, und welche von den meisten der Fachgenossen, die sich mit dem Formylphenylelessigester beschäftigt haben, vorgezogen worden ist.

Leider ist aber durch diese Annahme eine völlige Beseitigung aller Schwierigkeiten nicht erreicht. Eine endgültige Erledigung der Frage kann nur von neuen Tatsachen erhofft werden.

Es ist vor allem der *Mangel der Eisenchloridreaktion*, welcher der Formulierung der β -Formen als Enole entgegensteht. Dieser war ja auch seinerzeit ein Hauptgrund, der die Annahme eines Desmotropiefalles zwischen eisenfärbender Enol- und nichtfärbender Aldoform veranlaßte. Nun haben allerdings mehrere Fachgenossen²⁾ sich dahin geäußert, daß die Eisenchloridreaktion — d. h. die praktisch momentane Bildung intensiv farbiger Eisensalze — nicht entscheidend und „als diagnostisches Hilfsmittel bei Desmotropiefällen unbrauchbar“ sei. Namentlich zweifelte man daran, daß der Mangel der Eisenreaktion die Abwesenheit der Enolform anzeige.

Es gibt einige *Phenole*, welche die Reaktion nicht zeigen; aber bei den β -Ketoverbindungen muß nach allen Erfahrungen das Eisenchlorid als das *beste Reagens auf Enolformen* bezeichnet werden. Es zeigt diese z. B. in „allelotropen“ Gemischen an, wenn sie auch nur — wie beim Acetessigester — in geringer Menge vorhanden sind, und es kann sogar zu annähernd quantitativen Bestimmungen der Enolform benutzt werden.³⁾

¹⁾ Diese Annalen **312**, 63 (1900).

²⁾ Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1 (1899); **34**, 53 (1900); **51**, 528 (1905). Michael, diese Annalen **391**, 237 (1912).

³⁾ Krüss, Kolorimetrie S. 92 (1909); Knorr, Schubert, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2772 (1911).

Kurt H. Meyer¹⁾ hebt hervor, daß Ketoformen, die nicht mit Brom in alkoholischer Lösung reagieren, auch keine Eisenreaktion geben. Nur wenn Enolformen durch Eisenchlorid momentan oxydiert werden, tritt keine Färbung auf.²⁾

Das einzige Beispiel eines „notorischen Enols“ ohne Eisenchloridreaktion, welches Brühl und Michael (a.a.O.) anzuführen wissen, ist der „ α_3 -Diacetbernsteinsäureester“ von Knorr.³⁾ Aber gerade diese Form ist anfangs irrtümlich als eine Enolform aufgefaßt worden, während sie in Wirklichkeit eine zweite Diketoform des Diacetbernsteinsäureesters ist⁴⁾, und als solche nicht mit Eisenchlorid reagieren kann. In allen Desmotropiefällen unterscheiden sich also Enol- und Ketoformen durchaus scharf durch die Eisenchloridreaktion. Man kennt hier keine Ketoform, die an sich mit Eisenchlorid momentan eine Färbung gibt, während andererseits alle Enole diese Reaktion zeigen. Wenn man die festen Formen des Formylphenylelessigsäureäthylesters und die β -Form des Methylesters als geometrisch isomere Enole zu den α -Verbindungen auffaßt, so liegt hier ein Ausnahmefall vor, der in seiner Vereinzelung schwer zu erklären ist. Man könnte daran denken, daß nur die „Cisformen“ der Enole zur Bildung der intensiv farbigen Ferrisalze befähigt sind, wenn man für letztere die Konstitution mit einer Nebenvalenzbindung nach Hantzsch⁵⁾

¹⁾ Diese Annalen 380, 213 (1911).

²⁾ Vgl. Formylfluoren, Wislicenus, Russ, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2721, 2733 (1910); Anthranol, Kurt H. Meyer, diese Annalen 379, 42, 58 (1911).

³⁾ Diese Annalen 306, 376 (1899).

⁴⁾ Nach einer brieflichen Mitteilung von H. L. Knorr vom 8. Januar 1910. Zu diesem Ergebnis kommen neuerdings auch Scheiber und Herold, diese Annalen 405, 312 (1914): „Das Fehlen einer Färbung durch Eisenchlorid erfährt damit eine einfache Deutung“.

⁵⁾ Diese Annalen 392, 292 (1912).

annimmt. Dann wären alle bisher bekannten Enolformen und mit ihnen die α -Formylphenylessigester „Cisformen“ und in den β -Formen (bzw. der γ -Form beim Äthylester) der Formylphenylessigester würden dagegen (abgesehen von dem unten angeführten Beispiel) die einzigen zurzeit festgestellten „Trans-Enolformen“ vorliegen.¹⁾ Diese naheliegende Erklärung wird aber durchkreuzt von der Existenz zweier geometrisch isomerer Enolformen, der *Oxymalein*- und der *Oxyfumarsäure*, die beide die gleiche rote Eisenchloridreaktion zeigen.²⁾ Danach unterscheiden sich geometrisch isomere Enolformen also nicht durch die Eisenreaktion.

Auch das Verhalten der Formylphenylessigester gegen Kupferacetat bildet einen schwer erklärbaren Widerspruch zu der Auffassung der β - (bzw. γ -) Formen als Enole. Die für letztere charakteristische rasche Entstehung von grünen Kupfersalzen beobachtet man nur bei den α -Formen. Die β -Ester reagieren an sich nicht, sondern geben erst nach einiger Zeit unter Umlagerung die α -Kupfersalze. Besonders deutlich ist der Unterschied bei niedrigerer Temperatur.

Am auffallendsten zeigt sich die besondere, gewisse Analogien durchbrechende Stellung der isomeren Formylphenylessigester in folgendem.

¹⁾ Diese Konfigurationsbestimmung würde mit meiner früher aus anderen Gründen gemachten Annahme übereinstimmen, nach der im α -Ester die Cisform vorliegt [diese Annalen **312**, 63(1900)]. Scheiber und Herold [diese Annalen **405**, 309 Anm. (1914)] wollen diese Konfigurationsformeln umkehren und die β -Form als Cis-Isomeres auffassen, weil sie die Natriumverbindung von der β -Form ableiten. Ich halte dies nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht für berechtigt.

²⁾ Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2284 (1907).

Wenn man die wäßrigen Lösungen der Alkalisalze der Formylphenylessigester *plötzlich übersäuert* (am besten, indem man die Salzlösung in überschüssige starke Säure einträgt), so fallen die gegen Eisenchlorid reaktionslosen β - (bzw. γ -) Formen aus. Bei *allmählichem Säurezusatz* erhält man dagegen die *eisenfärbenden α -Formen*.¹⁾ Dieses Verfahren hat sich in der Folgezeit als geeignet zur Gewinnung desmotroper Formen auf dem Gebiete der Keto-Enolisomerie erwiesen. Nur hat es hier gerade die umgekehrte Wirkung wie bei den Formylphenylessigestern.²⁾ Plötzliches Übersäuern fällt die eisenfärbenden Formen (Enolformen), während bei allmählichem Säurezusatz die reaktionslosen Formen (Ketoformen) entstehen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Formylphenylessigsäuremethylesters.

A. Mit Natrium.

100 g Phenylessigsäuremethylester und 45 g (berechnet 40 g) Ameisensäuremethylester wurden in 400 ccm ganz absoluten Äther eingetragen, in welchem sich 15,5 g Natrium zu feinem Draht ausgepreßt befanden. Die Einwirkung, die mit einer Wasserstoffentwicklung verbunden ist, macht sich erst nach einiger Zeit bemerkbar, steigert sich aber allmählich zu größerer Lebhaftigkeit. Wenn die Wärmeentwicklung den Äther ins Sieden brachte, wurde der Kolben mit dem Reaktionsgemisch in Eiswasser eingestellt. Schließlich ging die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Während dieser Zeit wurde der Kolben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen gehalten, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Nach etwa 24 Stunden war alles Natriummetall verschwunden, die Flüssigkeit war braun gefärbt und hatte

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 732 (1896).

²⁾ Auch bei den Phenylnitromethanen fällt beim Übersäuern die eisenfärbende Isonitroform. Hantzsch, Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 863 (1896).

100—110 g eines gelblichweißen Niederschlags abgesetzt. Dieser war die Natriumverbindung des *Formylphenylelessigsäuremethylesters*. Sie ließ sich leicht abfiltrieren und mit Äther waschen. Mit Vorteil wurde hierbei die v. Loebensche Filterpresse benutzt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung der Natriumverbindung schied sich der freie Ester als Öl ab, das in Äther aufgenommen und mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Der ölige Rückstand aus dieser Lösung ergab bei der Destillation unter vermindertem Druck, die am besten in nicht allzu großen Portionen vorgenommen wird, etwas über 80 bis 90 g des reinen Esters, was einer Ausbeute von ungefähr 70—80 Proz. der Theorie entspricht.

Die braune ätherische Mutterlauge, die von der Natriumverbindung abfiltriert war, wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht lieferte beim Ansäuern noch etwas Formylphenylelessigsäuremethylester, während der Äther etwa $\frac{1}{5}$ des angewendeten Phenylelessigsäuremethylesters unverändert enthielt.

B. Mit Kalium.¹⁾

Je 50 g Phenylelessigsäuremethylester wurden mit etwa 23 g Ameisensäuremethylester (ein klein wenig mehr als einem Molekül entspricht) gemischt und in $\frac{1}{4}$ Liter Äther in einigen Portionen eingetragen, in welchem sich 13 g Kaliummetall, in Stücke geschnitten, befanden. Es ist nicht zweckmäßig, größere Mengen auf einmal anzuwenden, da die Reaktion rasch sehr lebhaft wird und durch Einstellen des Reaktionsgefäßes in Eiswasser gemäßigt werden muß. Nach dem Aufhören der lebhaften Gasentwicklung läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Kalium ist dann verschwunden, und aus der bräunlichen Flüssigkeit hat sich die *Kalium-*

¹⁾ Nach Versuchen von A. Bilhuber. Der Phenylelessigsäuremethylester wird am besten in analoger Weise bereitet, wie dies für den Äthylester früher [diese Annalen 296, 361 (1897)] angegeben worden ist.

verbindung als schwach bräunlich gefärbter Niederschlag in einer Menge von nicht ganz 70 g abgeschieden. Sie ist in Benzol und Äther sehr schwer, in heißem Methylalkohol sehr leicht löslich und gibt beim Ansäuern den freien Ester.

Man erhält den Ester bei der Vakuumdestillation als farbloses dickflüssiges Öl, das unter 12 mm Druck bei 123—125° siedet.¹⁾ In reinen zugeschmolzenen Glasröhren bleibt die Substanz oft lange flüssig, meist aber erstarrt sie bald zu einer Krystallmasse. Eine sehr konzentrierte Lösung in Petroläther gibt beim Abkühlen im Kältegemisch farblose glänzende Krystallblättchen von *rhombischem Umriss*. In nicht ganz reinen öligen Präparaten bilden sich bei längerem Stehen oft zentimetergroße Tafeln von derselben Gestalt. Der Schmelzpunkt der *α-Form* liegt bei 40—41°. Sie ist in Benzol, Äther und auch Petroläther besonders leicht löslich, in Methylalkohol nur ziemlich leicht, doch wesentlich schwerer als die *β-Form*. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, noch bedeutend weniger als die gleichfalls nicht leicht lösliche *β-Form*. Eine Probe der alkoholischen Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung intensiv blauviolett. Die Farbe ist dieselbe wie beim *Äthylester*. Durch ein wenig Natriumacetatlösung schlägt die Farbe in Rotviolett bis Rot um.

- I. 0,2616 g gaben 0,6424 CO₂ und 0,1315 H₂O.
II. 0,2646 g „ 0,6493 CO₂ „ 0,1336 H₂O.
III. 0,1512 g „ 0,3716 CO₂ „ 0,0763 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Gef.		
		I	II	III
C	67,4	67,0	66,9	67,1
H	5,6	5,6	5,6	5,6

¹⁾ Bei 14 mm wurde der Siedep. 128—130°, also etwas niedriger, als von Bishop, Claisen und Sinclair (a. a. O.) beobachtet.

Die α -Form des Formylphenylelessigsäuremethylesters ist in geschlossenen Gefäßen beständig. Ein viele Jahre altes Präparat hatte sich in große Krystalltafeln verwandelt, die bei $40-41^{\circ}$ schmolzen und in etwas zerflossener Substanz lagen. Aber auch diese war im wesentlichen reiner Ester. Eine Umwandlung in β -Form, die beim Äthylester beobachtet worden ist, tritt hier also nicht ein.

In dem von P. Drude¹⁾ angegebenen Apparat zeigte ein frisch destilliertes Präparat des Esters vor dem Erstarren starke Absorption der schnellen elektrischen Schwingungen. Bei 40° wie auch bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Krystallisieren ist die Absorption geringer. Dies Verhalten ist dem des Phenols²⁾ ähnlich, welches als Flüssigkeit sehr starke, in erstarrtem Zustand geringe und bei $50-60^{\circ}$ ebenfalls geringe Absorption zeigt.

Salze des Formylphenylelessigsäuremethylesters.

Natriumverbindung. Die Natriumverbindung scheidet sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Äther als erstes Produkt bei der Darstellung aus. Sie entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumdraht auf eine ätherische Lösung des α -Esters.

11 g desselben wurden in 150 ccm Äther mit 1,2 g Natrium in Form von feinem Draht zusammengebracht. Unter Wasserstoffentwicklung verschwand das Metall sehr langsam, und an seine Stelle trat ein farbloser krystallinischer Niederschlag.

Die Natriumverbindung löst sich in Wasser leicht und vollkommen mit schwach alkalischer Reaktion. In Methylalkohol ist sie ebenfalls sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther und Petroläther. In heißem Benzol löst sie sich schwer, beim Erkalten scheidet sich eine gallertige Masse aus. Aus heißgesättigten Lösungen von Aceton und namentlich von Essigester krystallisieren

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 267 (1897).

²⁾ a. a. O., S. 310; Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 948 (1897).

farblose Nadelchen, die bei 120—123° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmelzen. Beim Verreiben kleiner Proben der rohen Natriumverbindung mit etwas Benzol, Aceton oder Essigester zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, daß erst teilweise (Benzol, Aceton) oder fast völlige Lösung (Essigester) eintritt, dann aber das Ganze erstarrt. Bei Benzol tritt dies erst beim Erwärmen ein, beim Essigester verläuft der Vorgang in Bruchteilen einer Minute.

Offenbar krystallisiert die Natriumverbindung mit Aceton, bzw. Essigester aus. Die Analyse deutet auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Essigester. Wiederholtes Umkrystallisieren (aus Essigester) verträgt die Substanz anscheinend nicht, indem der unscharfe Schmelzpunkt zugleich mit dem Natriumgehalt ansteigt. Analyse I wurde mit einem nur mit Benzol ausgekochten, II mit einem aus Essigester umkrystallisierten Präparat ausgeführt.

I. 0,1358 g gaben 0,0482 Na_2SO_4 .

II. 0,2850 g „ 0,0840 Na_2SO_4 .

		Ber. für	Gef.	
		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$	
		+ $\frac{1}{2}$ Mol. Essigester	I	II
Na	11,5	9,5	11,5	9,5

Die wäßrige Lösung der Natriumverbindung färbt sich auf Zusatz von sehr wenig einer verdünnten Eisenchloridlösung rot, mit einer größeren Menge blauviolett, wie der freie α -Ester.

Normale Kupferverbindung $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Cu}$. Wenn man den α -Ester in der 10fachen Menge Methylalkohol löst und mit dem doppelten Volumen einer kaltgesättigten Kupferacetatlösung versetzt, so scheidet sich sofort die Kupferverbindung als grüner krystallinischer Niederschlag ab. Er ist in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich und krystallisiert aus Methylalkohol in glänzend hellgrünen krystallalkoholhaltigen Nadeln. Beim Liegen an der Luft verwittern sie und nehmen ein matt dunkelgrünes Aussehen an. Aus Benzol krystallisiert die Kupferverbindung als dunkelgrünes Krystallpulver, das

im Mikroskop in Form gelbgrün durchsichtiger Blättchen von rhombischem Umriß erscheint. Beim Stehen in einer mit Methylalkoholdämpfen gesättigten Atmosphäre wird wieder Krystallalkohol (2 Mol.) aufgenommen unter Annahme der glänzend hellgrünen Farbe. Alle Präparate wurden bei 190° braun und schmolzen unter Zersetzung bei 194—196°.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt, wie der freie Ester.

0,2010 g verloren im Exsiccator 0,0265.

Ber. für $(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 2CH_3OH$	Gef.
$2CH_3OH$ 13,3	13,2

Die krystallalkoholfreie Substanz wurde analysiert.

I. 0,1007 g gaben 0,2125 CO_2 , 0,0403 H_2O , 0,0190 CuO .

II. 0,4173 g „ 0,0786 CuO .

	Ber. für	Gef.	
	$(C_{10}H_9O_3)_2Cu$	I	II
C	57,5	57,6	—
H	4,3	4,5	—
Cu	15,2	15,1	15,0

Das Material zur Analyse I war aus Methylalkohol, das für II aus Benzol umkrystallisiert.

Basisches Methylat der Kupferverbindung, $(C_{10}H_9O_3)Cu.O.CH_3$. Jedesmal, wenn man die normale Kupferverbindung in siedendem absoluten Methylalkohol auflöst und heiß filtriert, bleibt ein vollkommen unlöslicher hellblauer bis hellgrünlichblauer amorpher Niederschlag auf dem Filter zurück. Bei 204° zersetzt er sich unter Schwarzfärbung. Er ist ein basisches Methylat, wie sie schon wiederholt beschrieben worden sind.¹⁾

0,1467 g gaben 0,0427 CuO .

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4Cu$	Gef.
Cu 23,3	23,2

Mit Formylphenyllessigsäuremethylester auf 100° erwärmt, gibt die basische Verbindung das gewöhnliche Kupfersalz zurück:

¹⁾ Diese Annalen 291, 212 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3151 (1898).

Wenn man das basische Methylat mit viel absolutem Äthylalkohol kocht, so löst es sich allmählich auf und beim Abkühlen krystallisieren neben einigen hellgrünen Nadelchen kleine blaue Krystalltäfelchen, in welchen eine Methylgruppe der ursprünglichen Substanz durch eine Äthylgruppe ersetzt ist:

I. 0,1344 g gaben 0,0375 CuO.

II. 0,0655 g „ 0,1209 CO₂, 0,0295 H₂O, 0,0182 CuO.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₄ Cu	Gef.	
		I	II
C	50,5	—	50,3
H	4,9	—	5,0
Cu	22,1	22,3	22,1

Nickelverbindung. Beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Nickelacetat fällt ein hellgrüner Niederschlag aus.

0,1071 g gaben 0,0152 Ni.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂ Ni	Gef.
Ni	14,2	14,2

Er ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Aus heißem Methylalkohol krystallisiert die Verbindung in feinen hellgrünen Nadelchen, die anscheinend Krystallmethylalkohol aufgenommen haben. Da schon unter 100° langsame Zersetzung eintritt, konnte eine direkte Bestimmung des Krystallalkohols nicht ausgeführt werden.

0,1394 g gaben 0,0180 Ni.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂ Ni + 1½ CH ₃ OH	Gef.
Ni	12,7	12,9

Oberhalb 275° zersetzt sich die Substanz unter Schwarzfärbung.

Kobaltverbindung. Genau in derselben Weise entsteht die rosenrote Kobaltverbindung, die bei etwa 265° sich unter Schwarzfärbung zersetzt und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

0,1556 g gaben 0,0224 Co.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂ Co	Gef.
Co	14,3	14,4

Auch diese krystallisiert aus heißem Methylalkohol in (rosa gefärbten) Nadeln, die Krystallmethylalkohol enthalten.

0,1128 g gaben 0,0143 Co.

Ber. für $(C_{10}H_9O_3)_2Co + 1\frac{1}{2}CH_3.OH$ Gef.

Co 12,8 12,7

β -Formylphenylelessigsäuremethylester.

Die β -Form des Formylphenylelessigsäuremethylesters entsteht nicht durch direkte Umlagerung aus der α -Form, wie beim Äthylester. Man kann sie aber darstellen, wenn man alkalische Lösungen des Esters in der Kälte plötzlich übersäuert. Am besten auf folgende Weise: Die wäßrige Lösung der Natriumverbindung wird mit etwas überschüssiger Natronlauge versetzt oder der α -Ester direkt in überschüssiger Natronlauge gelöst, wobei man die zersetzende Wirkung der Lauge durch starkes Abkühlen hintanhält. Diese Lösung wird nun in möglichst weit unter 0° abgekühlte 25—40prozentige Schwefelsäure unter schnellem Rühren langsam eingetragen. Es wird so für niedrige Temperatur und ständigen Säureüberschuß Sorge getragen. Der weiße flockige Niederschlag wird scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es kommt öfters vor, daß er dabei noch nicht ganz frei von Schwefelsäure wird, was man leicht durch Kochen einer Probe mit Wasser und Prüfung mit Bariumchlorid feststellt. Es ist dann notwendig, den Niederschlag noch einmal mit kaltem Wasser anzureiben und einige Zeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) damit zu schütteln oder umzurühren. Durch Aufpressen auf Tonscherben wird er getrocknet. Der Schmelzpunkt wechselt je nach der Reinheit, d. h. je nach dem Gehalt an α -Form. Man findet ihn meist um 70 — 80° herum. Ist die Substanz ganz trocken, was erst nach einigem Stehen im Vakuum-exsiccator erreicht zu werden pflegt, so kann durch Decken mit Petroläther meist eine Steigerung des Schmelzpunktes erreicht werden. Auch Chloroform tut diesen Dienst, nur darf man nicht zu viel anwenden, weil

sich sonst zuviel löst. Die Steigerung des Schmelzpunktes ist wohl nur durch Herauslösen der beigemengten in Petroläther leicht löslichen α -Form zu erklären. Aber vollkommen ist die Wirkung nicht, namentlich, wenn das Präparat noch Spuren der hartnäckig zurückgehaltenen Feuchtigkeit enthält. Denn solche Präparate, deren Schmelzpunkt meist bei $83-84^{\circ}$ liegt, enthalten noch ein wenig α -Form, wie man durch die Eisenchloridreaktion erkennen kann. Rein erhält man die β -Form durch Umkrystallisieren aus einer kleinen Menge heißen Benzols oder aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Man muß dabei vorsichtig verfahren, kleine Mengen nehmen und die filtrierten Lösungen rasch abkühlen, weil in dem Lösungsmittel in der Wärme ein Teil in die α -Form übergeht.

Versuch: 1 g gefällter, ausgewaschener und getrockneter β -Ester wurde mit der 5–8fachen Menge 60° warmen Benzols rasch digeriert, die Flüssigkeit von einem geringen Rest des Ungelösten abgegossen oder abgesaugt und durch Einstellen in kaltes Wasser zur Krystallisation gebracht. Es wurden so etwa 0,7 g der gereinigten β -Form erhalten.

Der β -Ester bildet kleine dreieckige Blättchen, die sich oft in charakteristischer Weise aneinanderlagern. Entweder tun sie das mit einer Spitze, wodurch in der Mitte eingeschnürte Gebilde entstehen, oder mit einer Seite, dann sehen die Kryställchen spindelförmig aus. Auf Ton abgepreßt, wird die Masse zu einem staubtrocknen, elektrischen Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei $91-93^{\circ}$, wird aber oft auch um mehrere Grade niedriger, selten um etwa 1° oder noch mehr höher gefunden.

0,1138 g gaben 0,2812 CO_2 und 0,0567 H_2O .

0,1568 g „ 0,3864 CO_2 „ 0,0810 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	I	II
C	67,4	67,4	67,2
H	5,6	5,5	5,6

In Alkohol, Methylalkohol, Essigester und Chloroform ist der Ester sehr leicht, in kaltem Benzol schwerer, in Petroläther sehr wenig löslich. Er ist im Vergleich mit der α -Form in Methylalkohol viel leichter, in Petroläther viel schwerer als diese löslich. In Wasser ist er merklich löslich (etwa 1:120), der α -Ester dagegen so gut wie unlöslich. Beim Stehen an der Luft tritt nach einigen Tagen eine allmählich fortschreitende Veränderung ein. Die Masse backt zusammen, der Schmelzpunkt wird weniger scharf und niedriger (Umwandlung in α -Form). Es tritt Eisenchloridreaktion auf und als Zeichen einer teilweisen Zersetzung macht sich ein scharfer Geruch nach Ameisensäure bemerklich. Im Exsiccator hält er sich länger.

Schon die um 80° schmelzenden Präparate geben keine deutliche Eisenchloridreaktion mehr, wenn man eine Probe in Alkohol kalt löst und einen Tropfen der gewöhnlichen, als Reagens benutzten braungelben Eisenchloridlösung hinzugibt. Wenn man aber eine sehr verdünnte, nur noch schwach gelbe Eisenchloridlösung verwendet, so erzeugt ein Tropfen immer noch die schöne, wenn auch wegen der hohen Verdünnung nicht mehr sehr intensive Blauviolettffärbung, welche die α -Form charakterisiert. Durch Zusatz stärkerer Eisenchloridlösung verschwindet diese Farbe, indem sie einem schwachen unrein grünlichen oder tintigen Farbenton Platz macht. Das aus Benzol umkrystallisierte, bei 91° bis 93° schmelzende Präparat gab auch mit der verdünnten Eisenchloridlösung keine Färbung mehr. Erst beim Stehen dieser Lösungen stellte sich allmählich die blauviolette Farbe ein. Nach dem Schmelzen ist die Eisenchloridreaktion die des α -Esters. Beim Destillieren geht die β -Form quantitativ in die α -Form über.

*Additionsprodukt von Methylalkohol an den Formylphenyl-
essigsäuremethylester.*

Die Addition von Methylalkohol an den Formylphenylessigsäuremethylester kann einem Beobachter zu-

nächst leicht entgehen. Wiederholt wurden verdünnte, 2 Tage alte $\frac{n}{10}$ -methylalkoholische Lösungen im trocknen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet, ein Verfahren, das eine ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Es blieb meist nur die α -Form zurück. Als $\frac{n}{5}$ -Lösungen verwendet und das Abdunsten in kleinen Mengen etwas schneller durchgeführt wurde¹⁾, wurden aber krystallinische Rückstände gewonnen, die im rohen Zustande auf Ton abgepreßt zwischen 60 und 70° (gewöhnlich 63 bis 65°) schmolzen und noch deutliche Eisenchloridreaktion gaben. Dies sind Mischungen von Methylalkoholat und α -Ester. Beim Umkrystallisieren aus Benzol erhält man farblose mikroskopische Nadeln von beträchtlich höherem Schmelzpt. (80—90°). Die Analyse dieser Produkte liefert Zahlen, die zwischen denen für den freien Ester $C_{10}H_{10}O_3$ und für sein Methylalkoholat $C_{11}H_{14}O_4$ liegen, z. B.

I. 0,1694 g gaben 0,3850 CO_2 und 0,0951 H_2O .

II. 0,1478 g „ 0,3573 CO_2 „ 0,0868 H_2O .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_{10}O_3$	$C_{11}H_{14}O_4$	I	II
C	67,4	62,8	64,4	64,4
H	5,6	6,7	6,4	6,5

Nur einmal gelang es, auf diesem Wege ein Präparat mit den richtigen Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff darzustellen.

0,1680 g gaben 0,3887 CO_2 und 0,1003 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_4$	Gef.
C	62,8	63,1
H	6,7	6,7

Das Verfahren, welches einfach und sicher zum Ziele führt, ist folgendes. β -Ester wurde in der 3- bis 5fachen Menge reinen Methylalkohols kalt gelöst, die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen und dann in einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt. Es tritt eine reichliche Krystallisation ein. (Die Krystalle waren

¹⁾ Die Lösung wurde durch einen Tropftrichter tropfenweise in eine evakuierte Saugflasche eingeträufelt, so daß jedesmal sofort eine Krystallisation erfolgte.

klein und undeutlich.) Aus warmem Benzol in kleinen Mengen und rasch umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose lange *Nadeln* vom Schmelzp. 89—92°. Der Schmelzpunkt konnte in einigen Fällen durch nochmaliges Umkrystallisieren bis auf etwa 96—97° gebracht werden. Zur Analyse kamen die direkt aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle, nachdem sie auf Ton abgepreßt und *kurz* im Exsiccator getrocknet waren.

Sie erwiesen sich als das Methylalkoholat:

I. 0,1496 g gaben 0,3455 CO₂ und 0,0852 H₂O.

II. 0,1375 g „ 0,3186 CO₂ „ 0,0831 H₂O.

Ber. für

Gef.

C₁₁H₁₄O₄

I

II

C

62,8

63,0

63,2

H

6,7

6,4

6,8

Die Substanz gibt direkt keine Eisenchloridreaktion, auch wenn man sehr verdünnte Eisenlösungen benutzt. Erst wenn man eine alkoholische Lösung einige Zeit (etwa 1/2 Stunde) mit etwas Eisenchlorid stehen läßt, stellt sich allmählich Blauviolettffärbung ein. Kupferacetat gibt keinen Niederschlag, erst nach 1/2 Stunde beginnt eine Krystallisation der gewöhnlichen Kupferverbindung, die sich langsam vermehrt.

Beim Stehen einer gewogenen Probe an der Luft verliert die Substanz rasch an Gewicht. Innerhalb eines Tages ist sie zu einem Öl zerflossen und zeigt die Eisenchloridreaktion. Die Gewichtsabnahme macht nicht Halt bei der für 1 Mol. Methylalkohol berechneten Menge. Der Rückstand verhält sich wie α -Ester, den man an der Luft stehen läßt. (Vgl. unten die Versuche über die Flüchtigkeit.)

Die Geschwindigkeit der Anlagerung von Methylalkohol an die beiden Formen wurde auf zweierlei Weise verglichen.

Erster Versuch. Von beiden Formen wurden $\frac{n}{5}$ -Lösungen in reinem Methylalkohol hergestellt und nach bestimmten Zeiten durch einen Tropftrichter in eine evakuierte Saugflasche eintropfen gelassen. Das Verdunsten geht hierbei sehr rasch vonstatten.

Nach *einstündigem* Stehen der Lösungen gab die Lösung des α -Ester diese Form ganz unverändert wieder, während aus der Lösung der β -Form schon das Anlagerungsprodukt erhalten wurde, das beim Umkrystallisieren aus Benzol die charakteristischen Nadeln lieferte.

Nach siebenstündigem Stehen hinterließ die Lösung des α -Esters bei gleicher Art des Abdunstens einen öligen Rückstand, der nach Zufügen von einer Spur Methylalkohol teilweise krystallisierte. Die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop die Formen des unveränderten α -Esters. Beim Umkrystallisieren aus Benzol entstanden aber auch einige Nadeln des Anlagerungsproduktes, so daß der Rückstand als ein Gemisch von α -Form und Anlagerungsprodukt angesehen werden muß. Nach 22 Stunden war der Rückstand aus der Lösung der α -Form reines Anlagerungsprodukt.

Zweiter Versuch. Von reiner α - und β -Form wurden je 3,6 g mit 20 ccm Methylalkohol übergossen, wobei sich der β -Ester schon im Bruchteil einer Minute, der α -Ester viel langsamer löste. In einer geringeren Menge Methylalkohol löste sich der letztere überhaupt nicht vollständig. Nach *einstündigem* Stehen wurden beide Lösungen auf -20° abgekühlt. Aus der ersten Probe krystallisierte viel unveränderter α -Ester in großen rhombenförmigen Blättchen vom Schmelzpt. $40-41^{\circ}$. Die zweite Probe ergab eine geringfügige Krystallisation des Methylalkoholates. Nachdem die Lösungen wieder Zimmertemperatur angenommen und abermals 2 Stunden gestanden hatten, wurde wieder auf -20° abgekühlt. Die Krystallisation von unverändertem α -Ester war immer noch reichlich. Aus der Lösung des β -Esters krystallisierten 0,2 g des Methylalkoholates in undeutlichen

kleinen Kryställchen, die beim Umkrystallisieren aus Benzol die charakteristische Nadelform zeigten und bei 92° schmolzen. Nach 7 Stunden war das Ergebnis ungefähr dasselbe: noch ziemlich viel unveränderter α -Ester aus der ersten, wenig Methylalkoholat aus der zweiten Probe. (Daß hier überhaupt nur wenig Additionsprodukt auskrystallisierte, lag an der starken Verdünnung der Lösung, die wegen der Schwerlöslichkeit des α -Esters gewählt werden mußte, weil Lösungen gleicher Konzentration verglichen werden sollten.) Erst nach 20 Stunden zeigte die Lösung des α -Esters beim Abkühlen neben den Krystallen der unveränderten Substanz auch solche des Anlagerungsproduktes.

Einfluß der Art des Ansäuerns der alkalischen Lösungen des Formylphenylelessig säuremethylesters auf die Konstitution der Niederschläge.

Je 10 g der Kaliumverbindung wurden in 20 bzw. 200 ccm Wasser kalt gelöst und zu diesen Lösungen, nachdem sie klar filtriert waren, unter Kühlung und Umrühren allmählich 100 ccm n_{20} -Schwefelsäure hinzugegeben, was etwa einem Viertel bis einem Fünftel der zur Zersetzung des Salzes nötigen Menge entspricht. Die Lösung reagierte dann noch schwach alkalisch, es hatte sich aber sowohl in der konzentrierten, wie in der verdünnten Lösung ein weißer fester Niederschlag gebildet, der sich — trocken abgepreßt — durch die Eisenchloridreaktion und den Schmelzpunkt (38—40° im Rohzustand, 42—43° nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther) als die reine α -Form erwies. Auch als die Filtrate nunmehr weiter in der gleichen Weise angesäuert wurden, bis deutlich saure Reaktion auftrat, fiel nur die α -Form aus.

Den gleichen Erfolg hatte das Einleiten von Kohlendioxyd in 10prozentige kalte Lösung der Natriumverbindung. Die anfänglich ölige Trübung krystallisierte bald und gab nach dem Trocknen auf Ton intensive Eisenchlorid-

reaktion und schmolz bei $40-41^{\circ}$, war also auch α -Form.

Anders war das Ergebnis bei plötzlicher Übersäuerung. Von denselben Präparaten der Kalium- oder der Natriumverbindung, wie sie bei vorstehenden Versuchen verwendet waren, wurden je 10 g in 90 ccm kaltem Wasser gelöst. Diese Lösungen wurden in etwa 200 ccm stark (auf -10°) abgekühlte, 40–50prozentige Schwefelsäure einturbiniert. Es schieden sich farblose, feinkrystallinische Niederschläge ab, die erst durch nochmaliges Verreiben mit Wasser und scharfes Absaugen von Schwefelsäure befreit werden konnten. Nach dem Abpressen und raschen Trocknen im Vakuumexsiccator neben Phosphorpentoxyd schmolzen sie etwas wechselnd zwischen 75 und 85° . Sie zeigten in Alkohol mit der gewöhnlichen Eisenchloridlösung keine Färbung. Nach dem Umfällen aus Chloroform mit Petroläther erhöhte sich der Schmelzpunkt auf $91-93^{\circ}$. Es war also fast reine β -Form ausgefällt worden.

Eine Umlagerung der α - in die β -Form bei längerer Berührung mit verdünnter Schwefelsäure (also Erhöhung des Schmelzpunktes) trat bei keinem der betreffenden Versuche ein. Ebensowenig konnte eine solche Veränderung beobachtet werden, als die Niederschläge mit chlorwasserstoffhaltigem Chloroform oder Petroläther in Berührung gebracht wurden.

Wenn man α - in β -Form umlagern will, bleibt mithin als einziger Weg übrig, die erstere in Natronlauge kalt zu lösen und die filtrierte Lösung in stark gekühlte etwa 40prozentige H_2SO_4 einzuturbinieren wie oben.

Weitere Unterschiede im Verhalten der beiden Formen.

Flüchtigkeit. Gleiche gewogene Mengen der beiden Formen wurden in einem ausgepumpten Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Der β -Ester hatte innerhalb 24 Stunden sein Gewicht beibehalten, der α -Ester aber hatte in der gleichen Zeit fast 17 Proz. verloren.

An der Luft aufbewahrt, nimmt der α -Ester während der ersten Tage nicht ab, später wird auch hier ein Gewichtsverlust bemerkbar, gleichzeitig wird er aber klebrig, um endlich zu einem gelblichen, zähflüssigen Öl zu zerfließen. Dabei tritt ein stechender Geruch nach Ameisensäure auf.

Salzbildung. In Natronlauge, ebenso wie in starker überschüssiger Sodalösung lösen sich beide Formen des Formylphenyleessigsäuremethylesters gleich schnell auf, z. B. als je 0,2 g der beiden gepulverten Präparate mit je 6 ccm $\frac{1}{4}$ -Natronlauge geschüttelt wurden. — Ein Unterschied besteht aber im Verhalten zu Kupferacetatlösung. Je 0,05 g der beiden Formen wurden mit 2 ccm Methylalkohol und sofort mit 15 Tropfen 5 prozentiger Kupferacetatlösung versetzt. Bei dem α -Ester färbte sich die Lösung sofort grün und in Bruchteilen einer Sekunde fiel die Kupferverbindung aus. Bei der β -Form bleibt die Lösung zunächst blaugrün und erst nach etwa einer halben Stunde fing die Krystallisation an, um langsam weiter zu schreiten. Erst nach etwa 12 Stunden war dieselbe Menge wie bei der α -Form ausgeschieden. Besonders auffallend ist der Unterschied bei 0°.

Ähnlich ist es mit der Eisenchloridreaktion, d. h. mit der Bildung eines farbigen Ferrisalzes. Das Verhalten ist schon oben bei der Beschreibung der beiden Formen geschildert worden. Auch wenn man die beiden Formen ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit wässriger Eisenchloridlösung verreibt, bleibt der Unterschied bestehen.

Verhalten von Gemischen der beiden Formen.

Gleiche Mengen der α -Form (Schmelzp. 40°) und der β -Form (Schmelzp. 87°) wurden in einer eisgeköhlten Glasschale lange und innig verrieben. Das völlig trockene Pulver erweichte im Schmelzröhrchen bei etwa 40° und schmolz völlig bei 71°. Auch am nächsten Tag verhielt es sich ungefähr ebenso. Nach dem Decken mit Petrol-

äther auf porösem Ton war der Schmelzpunkt auf 82 bis 83° gestiegen. Mischformen mit besonderem Schmelzpunkt entstehen also nicht.

*Verhalten der Formylphenyllessigsäuremethylester
gegen Lösungsmittel.*

Der α -Ester verändert sich nur in alkoholischen Medien. In Methylalkohol bildet er, wie oben mitgeteilt worden ist, langsam ein Additionsprodukt. Die wohl analog verlaufende Einwirkung von Äthylalkohol wurde nicht untersucht. In andern Lösungsmitteln bleibt er unverändert. So krystallisiert er aus Aceton, Methylal, Benzol, Petroläther beim Einengen unverändert aus.

Der β -Ester dagegen ist in Lösungen nicht beständig und geht allmählich in α -Ester über. Genauer wurde die Wirkung von Petroläther untersucht.

1. Versuch. 0,6 g β -Ester vom Schmelzp. 90—92° blieben mit 15 ccm Petroläther 6 Stunden stehen, während oft umgeschüttelt wurde. Es hatten sich 0,03 g gelöst. Der Schmelzpunkt des Rückstandes war auf etwa 94° gestiegen. Die Krystalle zeigten keine Eisenchloridreaktion. Es war also der größte Teil des β -Esters (95 Proz.) ungelöst und unverändert geblieben. Beim Verdunsten der Petrolätherlösung blieb reiner α -Ester zurück. Es war also alles, was in Lösung gegangen war, in die α -Form umgewandelt worden.

2. Versuch. 1 g β -Ester (Schmelzp. 89—90°) wurde mit 100 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang geschüttelt. Bis auf 0,15 g Rückstand war alles in Lösung gegangen. Dieser Rückstand war aber nach Schmelzp. (40—42°) und Eisenchloridreaktion α -Form. Das wäßrige Filtrat ließ beim Stehen weiteren α -Ester (Schmelzp. 39—41°) auskrystallisieren (im Laufe von 24 Stunden noch 0,05 g). Da der α -Ester beträchtlich schwerer in Wasser löslich ist als die β -Form, so ist diese Umwandlung leicht zu erklären. Es stellt sich zunächst durch Umwandlung der β -Form ein Gleichgewicht

her, bei dem so viel α -Form entsteht, daß die Wassermenge zur Lösung nicht mehr ausreicht und eine Kristallisation der α -Form erfolgt. Die Umwandlung ist aber unvollständig.

Verhalten der beiden Formen gegen fuchsinschweflige Säure.

1. *Versuch.* Je 0,05 g der α - und der β -Form wurden mit 6 ccm einer mit schwefliger Säure entfärbten 0,025prozentigen Lösung von Fuchsin und 4 ccm thiophenfreiem Benzol anhaltend geschüttelt. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden:

Nach $\frac{1}{2}$ Minute	deutliche Blauviolettfröbung der wäörigen Schicht bei β , keine Färbung bei α .
„ 5 Minuten	ebenfalls noch keine Färbung bei α .
„ 14 „	starke Blauviolettfröbung bei β , eben merkbare Spur einer Färbung bei α .

2. *Versuch.* Wie beim ersten Versuch, nur wurde statt Benzol Methylalkohol hinzugefügt. Da homogene Lösungen vorlagen, wurde nicht geschüttelt.

	β	α
Nach $\frac{1}{2}$ Minute	blaßrosa	farblos
„ $1\frac{1}{2}$ Minuten	deutlich rotviolett (feste Partikelchen blau)	eben beginnende Färbung
„ 4 „	stark rotviolett	blaßrosa
„ 10 „	intensiv rotviolett	deutlich rotviolett
„ 30 „	dunkel blauviolett	stark rotviolett
„ 24 Stunden	waren beide Lösungen gleich.	

3. *Versuch.* Gleiche Mengen der α - und der β -Form wurden ohne organisches Lösungsmittel mit fuchsinschwefliger Säure geschüttelt.

	β	α
Nach einigen Sekunden	die festen Partikelchen sind blauviolett	keine Färbung
„ 1 Minute	feste Partikelchen stark blauviolett	keine Färbung
„ 3 Minuten	feste Partikelchen intensiv gefärbt, die Lösung beginnt sich zu färben	die festen Partikelchen zeigen die ersten Spuren von Färbung

	β	α
Nach 5 Minuten	unverändert	die festen Partikelchen blaß blauviolett
„ 12 „	festе Partikelchen dunkelblau, Lösung stark violett	festе Partikelchen hellblau, Lösung schwach rotviolett

Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war α stark gefärbt, aber immer noch deutlich schwächer als β . Nach 24 Stunden waren beide Proben gleich.

Bei einem weiteren Versuch wurde auch das Methylalkohol-Anlagerungsprodukt in seinem Verhalten zu fuchsinschweflicher Säure verglichen, indem die Anordnung des zweiten Versuches befolgt wurde. Dabei zeigte sich, daß die Färbung noch deutlich später eintrat als bei der α -Form.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf die beiden Formen.

1 g des α -Formylphenylessigsäuremethylesters wurde im Röhrchen mit 0,7 g Phenylisocyanat vermischt, worauf sofort unter Erwärmung Verflüssigung eintrat. Nach 24 Stunden war der Inhalt des zugeschmolzenen Röhrchens zähflüssig, nach 2 Tagen begannen Krystalle zu entstehen und nach 14 Tagen war die ganze Masse erstarrt. Wendet man einen Überschuß von Phenylisocyanat an, so bleibt der Rohrinhalt zähflüssig. Das Reaktionsprodukt ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und wog dann 1,2 g (= 70 Proz. der theoretischen Menge). Es bildet lange farblose Nadeln vom Schmelzpt. 133 bis 134° , zeigt keine Eisenchloridreaktion, riecht beim Erhitzen stechend nach Phenylisocyanat und ist nach der Analyse das erwartete Additionsprodukt — *der Carbanilsäureester des Oxymethylenphenylessigsäuremethylesters*

0,1802 g gaben 0,4537 CO_2 und 0,0823 H_2O .

0,1620 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$	Gef.
C	68,7	68,7
H	5,0	5,1
N	4,7	4,7

Die Substanz ist besonders leicht löslich in Ather, Chloroform und in warmem Benzol. Die alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen hinterlassen beim Eindampfen noch etwas freien α -Ester. Dies war nicht der Fall, wenn ein Überschuß von Phenylisocyanat (1 g statt 0,75) angewandt wurde. Die Reaktion war dann also vollständig.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf den β -Ester, die genau in der gleichen Weise untersucht wurde, verläuft anders. Zunächst trat überhaupt keine sichtbare Veränderung ein. Nach zwei Tagen begannen die Krystalle der β -Form sich gelb zu färben und unterlagen einer sehr langsamen Umwandlung in eine zähflüssige Masse. Nach 14 Tagen wurde das Rohr geöffnet, wobei sich der stechende Geruch des Phenylisocyanats bemerkbar machte. Der Rohrinhalt wurde mit Benzol und Petroläther behandelt und gab $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g des Additionsproduktes. Die Mutterlauge hinterließ beim Abdunsten ein Öl, in dem der Eisenchloridreaktion nach noch unveränderter Formylphenylestergester war.

Anilin und Formylphenylestergesäuremethylester (β -Anilido- α -phenylacrylsäuremethylester),
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot COOCH_3$.

Mischt man gleichmolekulare Mengen von Anilin und α -Formylphenylestergesäuremethylester, so entsteht eine gelbliche, durch Wasserausscheidung getrübe Flüssigkeit. Nach einigen Stunden Stehens wurde diese in wenig warmem Methylalkohol gelöst. Beim Abkühlen schied sich dann eine farblose Substanz aus, die aus wenig Methylalkohol und Petroläther in Nadelchen vom Schmelzp. 113—114° krystallisiert.

0,0923 g gaben 0,2574 CO_2 und 0,0516 H_2O .

0,1532 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 23° u. 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$	Gef.
C	75,9	76,0
H	6,0	6,2
N	5,5	5,5

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid nach längerer Zeit rot¹⁾, mit fuchsin-schwefliger Säure zuerst rot, dann später allmählich violett. Mit Kupferacetat tritt keine Reaktion ein. Beim Erhitzen auf 265° spaltet sich Methylalkohol ab und die gelblichbraune Schmelze erstarrt beim Abkühlen. Aus heißem Methylalkohol krystallisiert die Substanz in schwach gelblichen Nadelchen, die bei 255—257° schmelzen und identisch sind mit dem 3-Phenyl-4-oxy-chinolin, welches Börner²⁾ aus dem Formylphenylessig-säureäthylester erhalten hat.

p-Xylidin und Formylphenylessigsäuremethylester.

Vermischt man gleichmolekulare Mengen von Formylphenylessigsäuremethylester und *p*-Xylidin, so tritt nach kurzer Zeit unter Ansteigen der Temperatur Lösung und Trübung der Flüssigkeit infolge von Wasserabscheidung ein. Das dunkelbraune Öl zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Beim Erhitzen entweichen Methylalkoholdämpfe. Nach dieser Reaktion erstarrte die Masse beim Erkalten und konnte aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Nach weiterer Reinigung mit Hilfe von Essigester als Lösungsmittel wurden gelblich-weiße Nadeln vom Schmelzp. 254—256° erhalten. Die Substanz ist in Chloroform ziemlich leicht, in Benzol und Äther schwer löslich. Sie ist nach ihrer Entstehung als 4-Oxy-5,8-dimethyl-3-phenylchinolin

anzusehen.

0,1332 g gaben 0,3993 CO₂ und 0,0749 H₂O.

0,0990 g „ 5,0 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

¹⁾ Analog verhält sich der Anilidoacrylsäureester von H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1051 (1892).

²⁾ Diss. Würzburg, 1899, S. 38 u. 43.

	Ber. für $C_{17}H_{15}ON$	Gef.
C	81,9	81,8
H	6,0	6,3
N	5,6	5,7

Dieselbe Substanz entsteht bei gleicher Behandlung auch aus dem Formylphenyllessigsäureäthylester.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formylphenyllessigsäuremethylester.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin geht ebenso vor sich, wie es beim Äthylester¹⁾ beschrieben wurde. 3 g des Methylesters wurden in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols kalt gelöst und unter Eiskühlung die berechnete Menge (1,8 g) Phenylhydrazin hinzugegeben. Nach einigen Stunden war das *Phenylhydrazon* des *Formylphenyllessigsäuremethylesters*

in großen gelblichen Krystallen von rhombischem Umriß auskrystallisiert. Die Ausbente erreichte etwa 60 bis 65 Proz. der theoretischen Menge. Durch Umkrystallisieren aus warmem Alkohol erhält man derbe, etwas bräunlich gefärbte Prismen vom Schmelzp. 116—117°. Die Substanz ist in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich.

0,0991 g gaben 0,2602 CO_2 und 0,0525 H_2O .

0,1007 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 15° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	71,7	71,6
H	6,0	5,9
N	10,4	10,5

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenylhydrazon mit violettroter Farbe auf, auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung oder einer Spur Kaliumbichromat schlägt die Farbe in ein unreines Braun um.

Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisierte nach dem Verdunsten eines Teils des Alkohols das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 773 (1895).

Phenylhydrazid der Formylphenylessigsäure $C_6H_5.NH.NH.CO.CH(C_6H_5).CHO$ in gelben Nadeln, identisch mit dem aus dem Äthylester früher¹⁾ erhaltenen Nebenprodukt.

Das Phenylhydrazon spaltet beim Erhitzen auf 180° Methylalkohol ab und geht in das gleichfalls aus dem Äthylester schon früher dargestellte 1,4-Diphenylpyrazolon vom Schmelzp. $195-196^\circ$

über.

Einwirkung von Diphenylhydrazin.

2 g des Formylphenylessigsäuremethylesters wurden in 60 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer etwa 15prozentigen Lösung von 2,1 g reinem Diphenylhydrazin in der Kälte versetzt. Nach einigen Stunden waren feine farblose Nadelchen in einer Menge von mehr als 70 Proz. der Theorie auskrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolzen sie bei $86-87^\circ$. Sie sind in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und können auch aus warmem Petroläther umkrystallisiert werden. Die Substanz ist das *Diphenylhydrazon* des *Formylphenylessigsäuremethylesters* $(C_6H_5)_2N.N:CH.CH(C_6H_5).COOCH_3$.

0,1372 g gaben 0,3842 CO_2 und 0,0689 H_2O .

0,0888 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_4N_2$	Gef.
C	76,7	76,4
H	5,8	5,6
N	8,1	8,2

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber, allmählich dunkler werdender Farbe. Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung wird sie violett. Kaliumbichromat bewirkt keine Änderung.

¹⁾ a. a. O. S. 774.

Einwirkung von Semicarbazid.

2 g Natriumformylphenylelessigsäuremethylester wurden in wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Die entstandene Trübung wurde durch Zusatz von etwas Alkohol in Lösung gebracht. Nach kurzer Zeit fiel dann ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°. Die Substanz ist das *Semicarbazon* des *Formylphenylelessigsäuremethylesters* $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOCH}_3$.

0,1045 g gaben 0,2149 CO_2 und 0,0541 H_2O .

0,0924 g „ 14,4 cem Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$	Gef.
C	56,2	56,1
H	5,5	5,8
N	17,9	18,0

In Benzol, Alkohol, Chloroform und heißem Wasser ist die Verbindung leicht, in Äther schwer löslich.

(Geschlossen den 14. November 1916.)