

IV.  $\gamma$ -Oxyisophtalsäure. Heine, diese Berichte XIII, 491. — Lönnies, diese Berichte XIII, 705. — Beyer, diese Berichte XV, 2369.

V.  $\alpha$ -Oxyorthophtalsäure. Baeyer, diese Berichte X, 1079. — Schall, diese Berichte XII, 834. — Tiemann und Landshoff, diese Berichte XII, 1337. — Jacobsen, diese Berichte XIV, 42.

VI.  $\beta$ -Oxyorthophtalsäure. Jacobsen, diese Mittheilung.

### 366. Adolf Baeyer und Paul Becker: Paranitrobenzaldehyd und Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 25. Juli.)

Condensirt man Bittermandelöl mit Aceton bei Gegenwart von verdünnten Alkalien so bildet sich nach Claisen<sup>1)</sup> unter Wasserabspaltung das Methylketon der Zimmtsäure. Orthonitrobittermandelöl liefert dagegen nach Baeyer und Drewsen<sup>2)</sup> bei gleicher Behandlung ohne Wasserabspaltung ein aldolartiges Produkt — das Methylketon der Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäure —, welches erst durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Orthonitrocinnamylmethylketon übergeht.

Baeyer und Drewsen haben diesen auffallenden Unterschied in dem Verhalten des substituirten Aldehydes durch die Annahme erklärt, dass in beiden Fällen zuerst aldolartige Produkte gebildet werden, von denen aber nur das nitrirte eine hinreichende Beständigkeit besitzt, um unter den Versuchsbedingungen existiren zu können, während das nicht nitrirte sofort 1 Molekül Wasser verliert. Es musste dabei aber dahingestellt bleiben, ob diese beständigmachende Wirkung der Nitrogruppe ihrer Anwesenheit allein, oder auch ihrer Stellung zuzuschreiben sei.

Die Beantwortung dieser Frage hat ein gewisses theoretisches Interesse, weil nach Baeyer und Drewsen's Versuchen in der Anwendung nitrirter Verbindungen ein Mittel gegeben ist, vergängliche Uebergangszustände festzuhalten, und es dabei von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob man zu diesem Zwecke sich immer der oft schwer darzustellenden Orthoverbindungen bedienen muss. Wir haben deshalb die Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton studirt und dabei gefunden, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2470.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2856.

Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäuremethylketon.

Die Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton muss unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln geschehen, wie die der Orthonitroverbindung, weil sonst Verharzung eintritt.

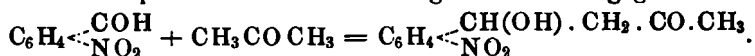
Man löst 1 Theil Paranitrobenzaldehyd in 6—8 Gewichtstheilen Aceton und lässt, am besten in einer Kältemischung, so lange unter fortwährendem Umrühren eine einprocentige Natronlauge langsam hinzutropfen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch wird, wozu ungefähr 1.2 ccm Natronlauge für 1 g Aldehyd erforderlich sind. In Folge der durch die Kältemischung erzeugten niedrigen Temperatur scheidet sich während dieser Operation der Aldehyd zum Theil wieder aus. Man nimmt deshalb das Kölbchen aus der Kältemischung heraus und lässt es sich durch die Zimmertemperatur so lange erwärmen, bis die Nadeln verschwinden.

Nach genauem Neutralisiren mit Salzsäure destillirt man nun das Aceton ab und giesst das zurückbleibende Oel und die Chlornatriumlösung auf ein grosses Uhrglas. Das nach kurzer Zeit erstarrte Oel liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether grosse farblose Krystalle des Condensationsproduktes von völliger Reinheit.

Die Analyse ergab:

|   | Berechnet<br>für $C_{10}H_{11}NO_4$ | I.    | Gefunden<br>II. |
|---|-------------------------------------|-------|-----------------|
| C | 57.41                               | 57.25 | — pCt.          |
| H | 5.26                                | 5.34  | — „             |
| N | 6.69                                | —     | 6.82 „          |

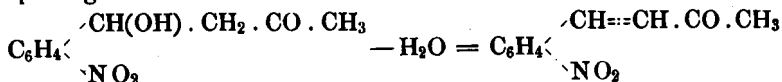
Der Körper hat sich also nach folgender Gleichung gebildet:



Das Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäuremethylketon schmilzt bei  $58^\circ$ , löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und ist unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Kocht man das Condensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser, so geht es in Paranitrocinnamylmethylketon (Paranitrobenzylidenaceton) über, welches den Schmelzpunkt  $110^\circ$  hat und dem durch direktes Nitriren aus Benzylidenaceton dargestellten Produkt völlig gleich sieht. Die Analyse ergab:

|   | Ber. f. $C_{10}H_9NO_3$ | Gefunden   |
|---|-------------------------|------------|
| C | 62.82                   | 62.92 pCt. |
| H | 4.71                    | 4.80 „     |

Also auch in der Parareihe findet sehr leicht eine Wasserabspaltung statt:



Schon durch ein gelindes Oxydationsmittel, wie Eisessig und saures chromsaures Kali geht das Condensationsprodukt in Paranitrobenzoësäure über, deren Schmelzpunkt zu  $237^{\circ}$  anstatt  $240^{\circ}$  gefunden wurde.

Von besonderem Interesse musste das Verhalten des Condensationsproduktes gegen Alkalien sein, da die entsprechende Orthoverbindung bei der Behandlung mit diesen Reagentien bekanntlich Indigo liefert.

#### Paranitrodicinnamylmethylketon.

Bringt man das oben beschriebene Milchsäureketon in wässriger oder alkoholischer Lösung ohne Vorsicht mit Kali- oder Natronlauge zusammen, so entsteht ein brauner, harziger Niederschlag neben Paranitrocinnamylketon. Bei Einhaltung folgender Bedingungen lässt sich dagegen ein glattes Resultat erzielen.

In eine Lösung der Substanz in viel heissem Wasser lässt man einen Tropfen einer 30 procentigen Kalilauge einfallen, rührt um, wartet einige Minuten, setzt dann wieder einen Tropfen hinzu und fährt damit fort, bis die anfangs entstandene weissliche Trübung einem citronengelben krystallinischen Niederschlag Platz gemacht hat. Dieser wird abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt, aus welchem die neue Substanz sich in Form schwefelgelber, glänzender Blättchen abscheidet. Sie ist in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform sehr schwer, in Wasser und Ligroïn gar nicht, dagegen in Eisessig leichter löslich und schmilzt bei  $254^{\circ}$ .

Die Analyse derselben ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Paranitrocinnamylmethylketons übereinstimmen.

|   | Ber. für<br>$C_{10}H_9NO_3$ | Gefunden |            |
|---|-----------------------------|----------|------------|
|   |                             | I.       | II.        |
| C | 62.82                       | 62.81    | 62.88 pCt. |
| H | 4.71                        | 4.82     | 4.92 »     |
| N | 7.33                        | 7.72     | — »        |

Bei der Behandlung mit Eisessig und chromsaurem Kali liefert der Körper Paranitrobenzoësäure, woraus hervorgeht, dass die Nitrogruppe nicht an der Reaction Theil genommen hat. Da ferner eine Betheiligung des Benzolkernes wegen der grossen Beständigkeit desselben im nitrirten Zustande unwahrscheinlich ist, so bleibt nur die Annahme einer Wasserabspaltung von der Seitenkette übrig, welche wegen der gänzlichen Verschiedenheit der Substanz von dem Paranitrocinnamylketon und ihrer grossen Schwerlöslichkeit offenbar von einer Condensation zwischen den Seitenketten begleitet wird. Ob diese Condensation zwischen 2 oder 3 Molekülen stattfindet, muss dahin gestellt bleiben, weil es uns nicht gelang, die Nitrogruppe auf

dem üblichen Wege zu entfernen. Wir haben indessen den Namen Paranitrodicinnamylmethylketon gewählt, um dem Körper wenigstens eine Bezeichnung zu geben.

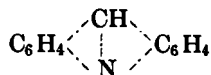
Das Ergebniss des Studiums der Einwirkung von Alkalien auf das Paranitro- $\beta$ -phenylmilchsäureketon ist daher schliesslich, dass diese ebenso wie Essigsäureanhydrid und kochendes Wasser eine Wasserabspaltung bewirken, jedoch mit dem Unterschiede, dass dabei zugleich eine Condensation stattfindet, während die zuletzt genannten Reagentien einfach Paranitrocinnamylmethylketon entstehen lassen. Eine Aehnlichkeit dieser Produkte mit dem bei der Einwirkung von Alkalien auf die entsprechende Orthonitroverbindung entstehenden Indigo ist nicht vorhanden, was seine Erklärung einfach darin findet, dass die Nitrogruppe in der Parastellung intakt bleibt, während sie in der Orthostellung ihren Sauerstoff auf die Seitenkette überträgt und damit unter Abspaltung von Essigsäure die dem Indigo eigenthümliche Atomgruppierung erzeugt. Wohl scheint aber der Vorgang in beiden Fällen im Anfangsstadium derselbe zu sein. Bei der Erzeugung von Indigo oder Indigoderivaten aus Nitrosubstitutionsprodukten, welche eine Seitenkette enthalten, kann man, wie an einem andern Orte gezeigt werden soll, stets nachweisen, dass entweder die Nitrogruppe oder die Seitenkette zuerst angegriffen wird. In diesem Falle lehrt das Verhalten der Paranitroverbindung, dass der Anstoss zur Indigobildung von der Wasserabspaltung der Seitenkette ausgeht, wodurch ein labiler Atomcomplex hervorgebracht wird, der zur Herstellung des Gleichgewichtes nicht auf die Seitenkette des eigenen oder fremden Moleküls, sondern auf die ihm mehr zusagende, in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe angewiesen ist.

### 367. A. Bernthsen und F. Bender: Zur Kenntniss des Acridins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die auf Grund kürzlich mitgetheilte Untersuchungen<sup>1)</sup> von uns für das Acridin aufgestellte Formel  $C_{13}H_9N$  (statt  $C_{12}H_9N$ ), nach welcher demselben die Constitution



zukommt, hat uns zu einer erneuten Prüfung der Ansicht geführt, welche über die Constitution des löslichen Hydroacridins von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, Heft 12.