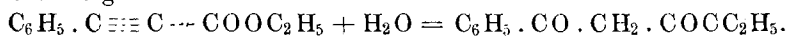


88. W. H. Perkin (jun.) und Gustav Bellenot: Ueber die Paranitrobenzoylessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor einiger Zeit machte Baeyer die Beobachtung, dass Phenylpropionsäureäther beim Auflösen in Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in den Benzoylessigäther übergeführt wird, nach der folgenden Gleichung:



Es schien daher von Interesse, zu probiren, ob der Paranitrophenylpropionsäureäther durch gleiche Behandlung den entsprechenden Paranitrobenzoylessigäther liefern würde, besonders da die Orthonitroverbindung sich bekanntlich anders verhält, indem nicht Orthonitrobenzoylessigäther, sondern der mit diesem isomere Isatogensäureäther entsteht.

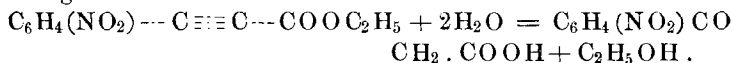
Zu diesem Zweck wurde reiner, nach den Angaben von Drewsen dargestellter Paranitrophenylpropionsäureäther mit einem Ueberschuss von englischer Schwefelsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Aether blieb jedoch, selbst nach mehrtägigem Stehen, fast vollständig unangegriffen, und erst beim Erwärmen auf 35—40° fand die Wasseraufnahme statt. Am besten verfährt man folgendermassen:

Paranitrophenylpropionsäureäther wird in etwa der 10fachen Menge englischer Schwefelsäure gelöst und so lange auf 35° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich ohne Rückstand in verdünnter Natronlauge löst. Die etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird dann, um jede Erwärmung zu vermeiden, auf Eis gegossen, wobei sich das Reaktionsprodukt als fast weisse amorphe Masse abscheidet, die zunächst abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die getrocknete Masse krystallisirt man schliesslich mehrmals aus Benzol um.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$		
C	51.19	51.02 pCt.
H	3.34	3.72 »
N	6.69	6.61 »

Es war also Paranitrobenzoylessigsäure entstanden nach der Gleichung:

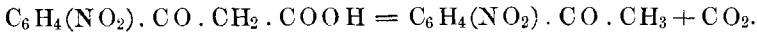


Paranitrobenzoylessigsäure aus Benzol unkrystallisirt bildet hellgelbe fast farblose Nadeln, die bei 135° schmelzen, unter Abgabe von Kohlensäure.

Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin.

Die Lösung in Alkohol giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine schön violette Färbung, welche etwas röthlicher ist als die bei Anwendung von Benzoylessigsäure entstehende.

Für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Paranitroacetophenon und Kohlensäure nach der Gleichung:



Paranitrobenzoylessigsäure löst sich leicht in Alkalien auf unter Bildung von unbeständigen Salzen.

Das Silbersalz wurde aus dem Natronsalz durch Fällen mit Silbernitrat bereitet und bildet einen hellgelben amorphen Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch dunkel färbt und deswegen nicht analysirt werden konnte. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner anorpher Niederschlag, der beim Erhitzen auf 170° verpufft.

Paranitrobenzoylessigäther.

Zur Darstellung des Aethers der Paranitrobenzoylessigsäure wurde die reine Säure in einem Ueberschuss von absolutem Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Dabei darf die Temperatur 10° nicht überschreiten, da sonst Zersetzung eintritt unter Bildung von Paranitroacetophenon.

Das Gemisch wird dann 2—3 Stunden stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei der Aether als hellgelbes Oel ausfällt, das am besten mit Aether extrahirt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbes bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches ein Gemisch von Paranitroacetophenon und Paranitrobenzoylessigäther ist. Um den neuen Aether zu bekommen, löst man das Produkt in Benzol und fällt das Paranitroacetophenon mit Ligroin aus. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten erhält man eine gelbe krystallinische Masse, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein ist. Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$		
C	55.64	55.63 pCt.
H	4.64	4.63 »
N	5.90	5.83 »

Es war also Paranitrobenzoylessigäther.

Er krystallisirt aus Benzol in hellgelben fast farblosen Nadeln, die bei 49° — 50° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich, schwerer in Ligroin. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung.

Nitrosoparanitrobenzoylessigäther.

Um diesen Körper darzustellen, wurde reiner Paranitrobenzoylessigäther in trockenem Aether gelöst und mit den Dämpfen von salpetriger Säure gesättigt.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt eine fast farblose krystallinische Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_4(NO_2)---CO---CNOH---COOC_2H_5$		
C	49.51	49.37 pCt.
H	3.70	3.40 »

Er ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol und Ligroin.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in langen fast farblosen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

89. Emil Fischer: Ueber die Harnsäure. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Vor längerer Zeit hat A. Strecker in einer kurzen brieflichen Mittheilung an die Redaktion der Annalen¹⁾ die Angabe gemacht, dass nach den Versuchen von Rheineck die Harnsäure durch Natriumamalgam in Xanthin und Sarkin umgewandelt werde. Strecker ist niemals auf diese Notiz zurückgekommen und hat selbst in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, wie schon Medicus²⁾ bemerkt, keinen Gebrauch davon gemacht. Trotz diesem offenbaren Zweifel von Strecker an der Richtigkeit des Versuches ist die Angabe, weil niemals widerrufen, in die meisten neueren Lehrbücher übergegangen.

Nachdem es mir gelungen war, die Beziehungen des Xanthins zum Caffein³⁾ und die Constitution beider Basen aufzuklären, habe ich mich vielfach bemüht, einen Uebergang vom Xanthin zur Harnsäure zu finden, um daraus einen Rückschluss auf die Constitution der letzteren machen zu können.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 121.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 247.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 311 ff.