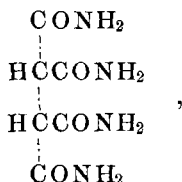


Da wir gefunden haben, dass Chlormalonsäureester aus Jodnatrium schon bei gelindem Erwärmen Jod frei macht, so wird wohl der intermediär gebildete Dichloracetylentetracarbonsäureester durch das entstandene Jodnatrium zersetzt worden sein. Von einer Wiederholung des Versuches unter anderen Bedingungen sehen wir ab, da Hr. Dr. Just dahier uns mittheilte, dass er auf die Synthese der Weinsäure bezügliche Versuche schon im Gange hat.

Ebenso beabsichtigen wir, die Studien über die Einwirkung von Ammoniak auf Acetylentetracarbonsäureester, welche uns bisher zu dem Acetylentetracarbonylamid (N gefunden 26.80 pCt., berechnet 27.73 pCt.),



einer in kurzen, rechtwinkligen, in kaltem Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen, farblosen, sich oberhalb 230° ohne vorheriges Schmelzen ersetzenden Substanz führten, nicht fortzusetzen, da Hr. Prof. Dr. M. Conrad in Aschaffenburg die von uns auf diesem Wege beabsichtigte Synthese der Hydurylsäure <sup>1)</sup> auszuführen bereits begonnen hat.

#### 598. C. A. Bischoff und C. Rach: Ueber neue Derivate der Orthonitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester.

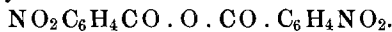
Die zu den folgenden Versuchen verwendete Orthonitrobenzoësäure stammte theils aus der Kahlbaum'schen Fabrik, woselbst dieselbe durch Nitriren der Benzoësäure dargestellt war, theils wurde sie durch Oxydation des Orthonitrotoluols durch Kaliumpermanganat gewonnen. Da die letztere glatt verlaufende Methode grosse Gefässe erfordert, so freuten wir uns, als Hrn. Dr. Schuchhardt in Görlitz auf unseren

<sup>1)</sup> M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

Vorschlag einging die Orthonitrobenzoësäure nach dem zuerst von Mounet, Reverdin, Nölting<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren in grösserer Menge darzustellen. Wir statten ihm an dieser Stelle für seine Bereitwilligkeit unsern besten Dank ab.

Die Ueberführung der Säure in das Chlorid geschah nach bekannten Methoden.<sup>2)</sup> Die Reinigung des Chlorides erfolgte durch Schütteln mit Ligroïn zur Entfernung des nicht im Vacuum übergegangenen Phosphoroxychlorids, sodann durch Lösen in wasserfreiem Aether, wobei öfters geringe Mengen einer in farblosen Nadeln sich abscheidenden Substanz zurückblieben. Dieselbe erwies sich als das bis jetzt noch nicht bekannte

Anhydrid der Orthonitrobenzoësäure,



	Gefunden	Berechnet
C	53.27	53.16 pCt.
H	2.56	2.53 »
N	9.34	8.86 »

Dieser Körper ist in Wasser und Aether ausserordentlich schwer löslich; leichter löslich in Alkohol, namentlich in der Hitze, sowie in Eisessig; aus beiden Lösungsmitteln wird er durch Wasser gefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135° C. Bei raschem Erhitzen tritt Explosion ein. Wässrige Alkalien führen den Körper in der Wärme in Nitrobenzoësäures - Salz über. Die daraus isolirte Säure zeigt die bekannten Eigenschaften der Orthonitrobenzoësäure: Löslichkeit in heissem Wasser, Alkohol und Aether, süsser Geschmack, Schmp. 147°.

Die ätherische Lösung des Nitrobenzoylchlorids wurde mit der in Aether suspendirten Mononatriumverbindung des Malonsäureesters in molekularen Mengen zusammengebracht. Der Aether gerieth ins Sieden und nach Beendigung der Reaktion setzte sich reichlich Chlor-natrium ab. Von diesem wurde abfiltrirt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein bräunliches Oel, in welchem sich nach einigen Tagen Krystallkrusten absetzen. Dieselben wurden abgesogen, gepresst und aus Alkohol so oft umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt constant bei 93° C. blieb. Diese Substanz hat der Eine<sup>3)</sup> von uns schon früher, jedoch in nicht ganz reinem Zustande in Händen gehabt und damals als Orthonitrobenzoylmalonsäureester bezeichnet. Auf Grund wiederholter Analysen, sowie der später zu beschreibenden Umsetzungen des Körpers müssen wir dasselbe als Di(nitrobenzoylo)malonsäureester bezeichnen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 443.

<sup>2)</sup> Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 351.

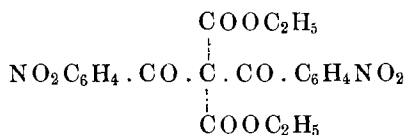
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 1045.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_7$	Gefunden früher		
		Fp. 91 <sup>0</sup> I.	92 <sup>0</sup> II.	
C	54.37	54.77	54.97	pCt.
H	4.85	4.66	4.20	»
N	4.53	4.55	5.04	»

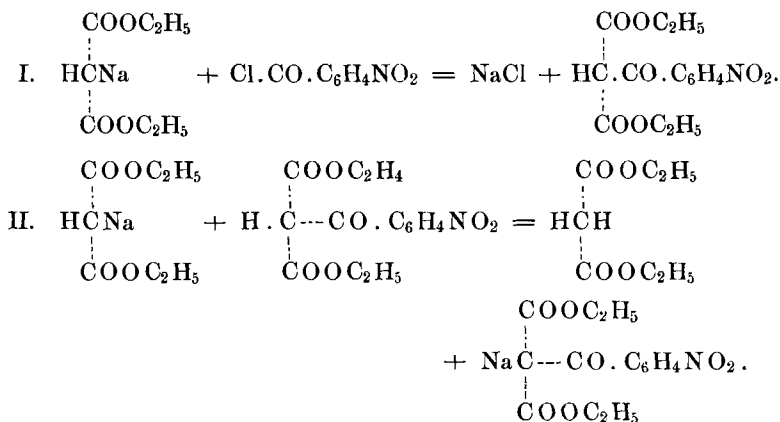
	Gefunden jetzt			Berechnet
	Fp. 93 <sup>0</sup>			für $C_{21}H_{18}N_2O_{10}$
	I.	II.	III.	
C	55.36	—	—	55.02 pCt.
H	4.14	—	—	3.93 »
N	6.32	6.68	6.41	6.11 »

Die letzte Formel löst sich auf in

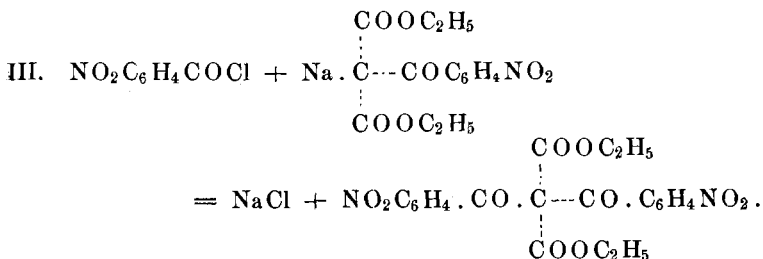


Die Substanz krystallisirt in rautenförmigen Tafeln aus Alkohol, welche oft wie Wetzsteine abgerundet erscheinen; auch aus Aether und Benzol lassen sich schöne Krystalle erhalten. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Entstehung des disubstituirten Malonsäureesters aus der Mononatriumverbindung<sup>1)</sup> musste die Regeneration von Malonsäureester zur Folge haben, gemäss der Gleichungen:



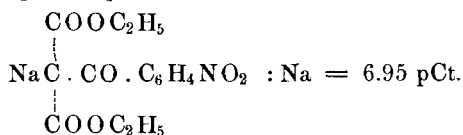
<sup>1)</sup> Siehe A. Kölliker, Inaugural - Dissertation, Würzburg 1883. — E. Fischer und Koch: diese Berichte XVI, 651. — J. Wislicenus: Berichte der königl. Akademie zu München; Sitzung der math.-physik. Classe vom 1. März 1884.



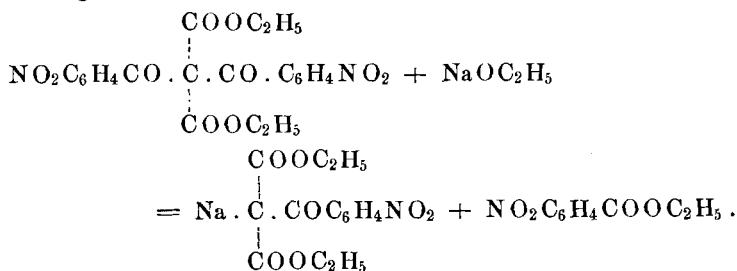
Aus den öligen Mutterlaugen liess sich nun in der That viel Malonsäureester im Vacuum abdestilliren, welcher dann an der Luft rektificirt wurde und sich als reiner Malonsäureester (Sdp. 196°) erwies. Da die Menge der entstandenen Krystalle verhältnissmässig nur gering war, wurde nach anderen Nebenprodukten gesucht; es gelang uns jedoch nur zu constatiren, dass noch eine nicht krystallisirende Substanz, welche beim Destilliren des Oeles über 170° dessen Explosion verursachte, vorhanden war.

Verhalten des Di-(Nitrobenzoyl)malonsäureester zu Natriumäthylat.<sup>1)</sup>

0.23 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, in die erkaltete Lösungen 4.58 g des reinen Esters eingetragen. Dieselben lösen sich zu einer citronengelb gefärbten Flüssigkeit. Auf Aetherzusatz scheiden sich gelbe glänzende Krystalle aus, welche abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Diese Krystalle hinterlassen beim Erhitzen auf dem Platinblech eine äusserst voluminöse Asche und enthalten 7.25 resp. 7.36 pCt. Natrium; berechnet für



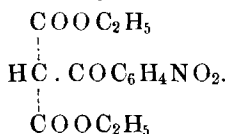
Die Entstehung der Verbindung konnte man sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Berichte der Würzburger chem. Ges. S. 8. 1884.

Letztere Verbindung *o*-Nitrobenzoësäureäthylester, musste in dem neutral reagirenden alkoholisch-ätherischen Filtrate gelöst sein. Durch Abdestilliren aus dem Wasserbade und Versetzen mit Wasser wurde ein schwach gelb gefärbtes Oel erhalten, welches mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung gab, glatt durch heisse Kalilauge in orthonitrobenzoësäures Salz übergeführt wurde. Der Schmelzpunkt der süß schmeckenden Säure lag bei 147° C. Das Oel zeigte alle für den *o*-Nitrobenzoësäureester angegebenen Eigenschaften, krystallisirt wie dieser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei längerem Stehen in der Winterkälte <sup>1)</sup> wurden Krystalle vom Fp. 30° erhalten.

Mononitrobenzoylmalonsäureester,



Verzetzt man die wässrige Lösung der im Vorstehenden beschriebenen Natriumverbindung mit Salzsäure, so verschwindet die gelbe Färbung und es scheidet sich eine milchige Trübung ab, die sich zu farblosen Oeltropfen am Boden sammelt. Durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zu beginnender Trübung werden daraus sternförmig gruppirte farblose Nadeln erhalten, welche aus Aether, sowie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 54° C. (uncor.) zeigten. Diese Substanz ist Mononitrobenzoylmalonsäureester.

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	54.37	53.70	53.96	— pCt.
H	4.85	4.99	4.70	— »
N	4.53	—	—	4.81 »

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in grossen dünnen sechsseitigen Prismen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt; Wasser fällt aus dieser Lösung ein ziegelrothes Pulver. Durch Natriumäthylat und Aether wurde die oben beschriebene Natriumverbindung wieder dargestellt.

Dieselbe wird in wässriger Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt.

Die Versuche durch Zersetzen der Natriumverbindung mit Jod zu Derivaten des Acetylentetracarbonsäureester zu gelangen schlugen sowohl in der Kälte als beim Erhitzen auf dem Wasserbade fehl: stets wurde die ursprüngliche Verbindung zurückerhalten.

<sup>1)</sup> Beilstein, Ann. 163, 137.

Auch in kohlen-sauren Alkalien ist der Mononitrobenzoylmalonsäure-ester mit gelber Farbe löslich. Die Verseifung und Reduktion der Verbindung beschäftigt uns zur Zeit.

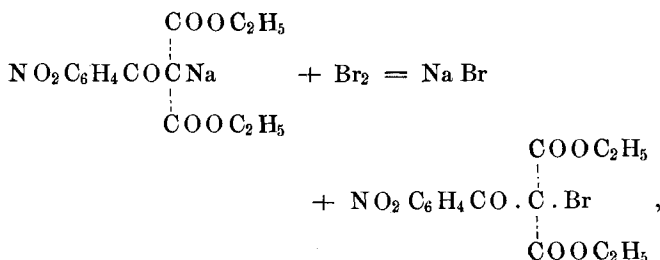
### Mononitrobenzoylbrommalonsäureester.

Die beschriebene Natriumverbindung wurde unter einer Glasglocke trockenen Bromdämpfen ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war die Masse zerflossen zu einem röthlichen Brei, welcher Krystalle von Bromnatrium enthielt. Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Auf Zusatz von Wasser wurde ein rasch erstarrendes Oel erhalten, während Bromnatrium in der Lösung nachzuweisen war. Die über Natronkalk getrockneten Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich farblose centimeterlange, dicke Prismen aus, welche bei 72° C. schmelzen.

Diese Substanz ist Mononitrobenzoylbrommalonsäure-ester:

	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sub>7</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43.30	42.97	—	— pCt.
H	3.61	3.39	—	— »
Cl	20.62	—	21.50	21.16 » 1).

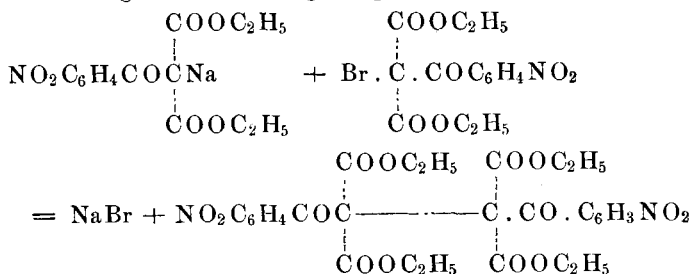
Ihre Entstehung nach der Gleichung:



zeigt ein Verhalten des Broms, welches bedeutend von dem des Jods abweicht. Es soll demnächst näher untersucht werden, ob auch die Natriumverbindungen anderer Malonsäureester ebenso reagiren, was nach vorläufigen Versuchen der Fall zu sein und beim Dinatriummalonsäureester selbst zum Dibrommalonsäureester zu führen scheint. Da bei diesen Reaktionen kein Bromwasserstoff auftritt, ist der Schluss erlaubt, dass das Bromatom genau die Stelle des Natriumatomes einnimmt; damit erscheint ein Weg eröffnet, die noch dunklen Constitutionen der gebromten Brenzweinsäuren und Acetessigeste aufzuklären.

1) Nach Kekulé und Vollhardt's Methoden bestimmt.

Die der folgenden Gleichung entsprechende Reaktion



durchzuführen, ist uns nicht gelungen. Nach vierstündigem Erhitzen der Componenten in alkoholischer Lösung in einer Druckflasche im Wasserbade konnte nach dem Erkalten durch Aetherzusatz die ganze Menge Natriumverbindung wieder ausgeschieden werden, während durch Verdunsten der Lösung die angewandte Menge des Bromproduktes ebenfalls regenerirt wurde. Bromnatrium liess sich nur in Spuren nachweisen.

Im zugeschmolzenen Rohr fand bei ungefähr 160° eine Einwirkung der trockenen in molekularen Mengen zusammengebrachten Ingredienzen obiger Gleichung statt; dabei wurde Bromnatrium ausgeschieden, welches sich beim Erkalten des Rohres in bekannten Formen abgesetzt hatte. Beim Oeffnen des Rohres aber entwich viel Kohlensäure, der ölige, röthlich gefärbte Rückstand, welcher durch Waschen mit Wasser vom Bromnatrium befreit war, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Da es uns darum zu thun war, nur Verbindungen von zweifelloser Constitution zu den späteren Versuchen zu verwenden, haben wir von einer Untersuchung dieses Reaktionsproduktes, welches durch Verlust von einer oder mehreren Carboxylgruppen aufhört, ein Malonsäurederivat zu sein, vorläufig abgesehen.

#### Di(nitrobenzoyl)malonsäureester und Ammoniak.

Alkoholisches Ammoniak wirkt leicht auf den genannten Körper ein. Die Endprodukte sind dieselben, ob in der Kälte oder in der Hitze gearbeitet wird.

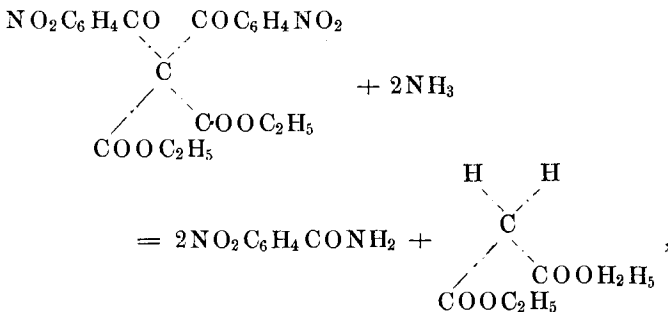
Der Di(nitrobenzoyl)malonsäureester (Sdp. 93°) wurde mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 4 Stunden im Wasserbad in einer Druckflasche erhitzt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich Krystalle ab, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser in grosse rechtwinklige Prismen übergingen, welche sich als *o*-Nitrobenzamid erwiesen:

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C 50.60	51.17 pCt.
H 3.62	3.82 »

Der Schmelzpunkt lag bei 174°. Das Aussehen und das Verhalten zu Lösungsmitteln stimmte vollständig mit dem des aus dem Säurechlorid von uns zum Vergleich dargestellten Amides überein. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde mit wenig Wasser versetzt; dabei schied sich ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen zwischen 190° und 196° destillirte und sich als frei von Stickstoff und bei der Verseifung als Malonsäureester erwies.

Die wässrige Lösung wurde über Schwefelsäure verdunsten gelassen und daraus schliesslich ein weisser, krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper gewonnen, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 176° zeigte und durch seine Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser sich als verschieden vom Nitrobenzamid erwies. Ein Vergleich mit einem uns von Hrn. Prof. Wislicenus gütigst überlassenen Präparate liess es für uns zweifellos, dass wir es mit Malonyldiamid zu thun hatten.

Der beschriebene Process verlief also nach folgendem Schema:



von welch' letzterem ein geringer Theil in das Amid  $\text{CH}_2 \cdot (\text{COONH}_2)_2$  verwandelt wurde<sup>1)</sup>.

#### Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Dinatriummalonsäureester.

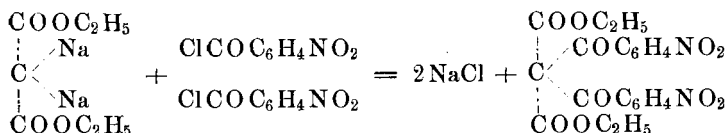
0.4 g Natrium wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu 1.6 g Malonsäureester in Aether gelöst gebracht. Hierauf wurde die 2 Molekülen entsprechende Menge von *o*-Nitrobenzoylchlorid ebenfalls in Aether gelöst eingegossen. Anfangs färbte sich die Flüssigkeit intensiv citronengelb, dann gerieth der Aether ins Sieden und farbloses Chlornatrium setzte sich ab. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, welches durch Behandeln mit Alkohol und Wasser krystallisirte und farblose Prismen vom Schmelz-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu J. Wislicenus: Sitzungsbericht der math.-phys. Klasse der K. b. Akademie der Wissenschaft zu München 1884, Heft II.



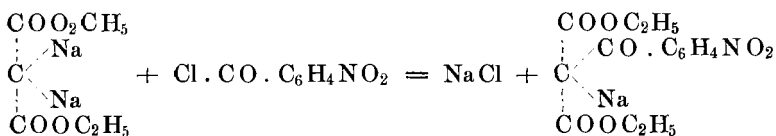
punkt 93° darstellte. Da die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid absolut keine Färbung zeigte, war die Annahme, dass sich kein Mononitrobenzoylmalonsäureester gebildet hatte, gerechtfertigt. Die Ausbeute an reinem Di(nitrobenzoyl)malonsäureester auf diesem Wege ist weit besser als nach dem früher angegebenen Verfahren, zumal kein Malonsäureester regenerirt wird.

Der Process ist leicht verständlich durch die Formel:



Bemerkenswerth ist, dass der anwesende Alkohol das Säurechlorid nicht vor dessen Einwirkung auf die Natriumverbindung versetzt<sup>1)</sup>.

Die Beständigkeit des oben beschriebenen Natriumnitrobenzoylmalonsäureesters machten es wahrscheinlich, dass die bei der vorigen Reaktion zu Anfang auftretende gelbe Färbung dem Entstehen der citirten Verbindung zuzuschreiben sei. Danach war zu hoffen, dass Dinatriummalonsäureester mit der einem Molekül entsprechenden Menge Säurechlorid nach folgendem Schema reagieren würde:



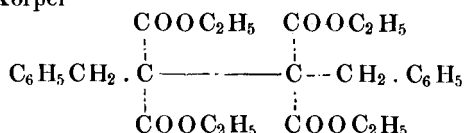
Dies ist in der That der Fall. Nachdem die Ingredienzien in alkoholisch-ätherischer Lösung in Mengen, welche der angegebenen Gleichung entsprechen, zusammengebracht waren und die heftige Reaktion vorüber war, wurde mit Salzsäure angesäuert, geschieden und die ätherische Lösung auf dem Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand erstarrte sofort auf Zusatz einiger Tropfen wässrigen Alkohols zu fast farblosen Krystallen, welche in nahezu dem quantitativen Verlauf entsprechender Menge erhalten wurden. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den Schmelzpunkt 54°, ferner die Eisenchloridreaktion, gaben mit Natriumäthylat und Aether die charakteristische Natriumverbindung und erwiesen sich ihrem ganzen Verhalten nach als identisch mit dem oben beschriebenen Mononitrobenzoylmalonsäureester. Oelige Produkte, in welchen der als Nebenprodukt entstandene Nitrobenzoësäureester zu suchen wäre, waren auch hier in kaum erwähnenswerther Menge aufgetreten. Danach erscheint es vortheilhafter, die Monoverbindung auf diesem Wege darzustellen als auf dem Umweg in ätherischer Suspension,

<sup>1)</sup> M. Conrad und M. Guthzeit, Ann. Chem. Pharm. 214, 32.

wie wir dieses früher vor der Aufklärung der beschriebenen Reaktionen zu thun gezwungen waren. Wir stellen zur Zeit grössere Mengen dar, um die Verseifungs- und Reduktionsprodukte zu untersuchen.

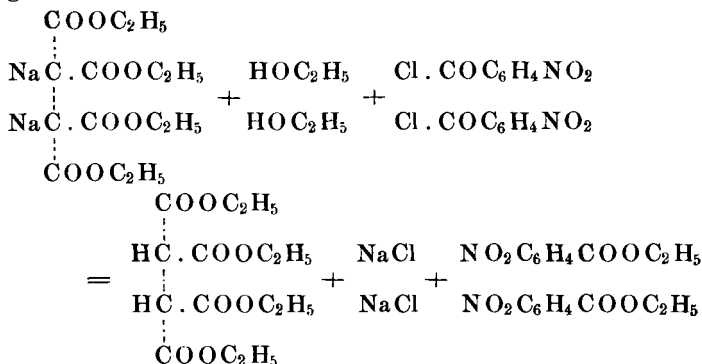
Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Dinatrium-acetylentetracarbonsäureester.

M. Conrad und der Eine<sup>1)</sup> von uns hatten früher vergeblich versucht, den Körper



aus Benzylchlorid, Natriumäthylat und Acetylentetracarbonsäureester zu erhalten. Seitdem haben A. Baeyer und Perkin<sup>2)</sup> diese Reaktion wiederholt und dabei gefunden, dass bei höherer Temperatur der Umtausch von Natrium- und Chlorderivat stattfindet, dabei jedoch den erwarteten Körper nicht isolirt. Nach den Ergebnissen der Verseifung liegt aber der Beweis, dass die gewünschte Verbindung wenigstens vorübergehend sich gebildet haben muss, vor. Wir hofften, nun in dem viel energischer wirkenden Säurechlorid ein Agenz zu besitzen, welches die Elimination der Natriumatome schon bei gewöhnlicher Temperatur herbeiführt, wobei eine Zersetzung unter Abspalten von Carboxylgruppen nicht zu befürchten war.

Die Reaktion kann nicht, wie die beiden zuletzt beschriebenen, in alkoholisch-ätherischer Lösung vorgenommen werden. Denn es zeigte sich, dass dabei, offenbar wegen der festen Bindung der Natriumatome das Säurechlorid zunächst den Alkohol zersetzt. Die Reaktionsprodukte, welche die folgende Gleichung erwarten liess, wurden von uns gefunden:



<sup>1)</sup> M. Bischoff und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 70.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 449.

Der dabei entstandene *o*-Nitrobenzoësäureäthylester destillirte mit nur geringer Zersetzung zwischen 281—283° und erstarrte in der Winterkälte zu grossen Prismen vom Fp. 30°.

Es wurde daher die Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters durch Waschen mit Aether vom Alkohol befreit und, nachdem dieselbe in Aether suspendirt war, *o*-Nitrobenzoylchlorid, in Aether gelöst, eingegossen.

Die Reaktion vollzog sich sofort unter lebhaftem Kochen des Aethers. Sodann wurde filtrirt und die ätherische Lösung, welche stark nach Nitrobenzoylchlorid roch (es war ein kleiner Ueberschuss desselben angewendet worden), mit verdünnter Sodalösung geschüttelt; letztere nahm beträchtliche Mengen Nitrobenzoësäure auf, welche nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Aether als solche constatirt wurde.

Die ätherische Lösung lieferte nun durch fraktionirte Krystallisation folgende Substanzen:

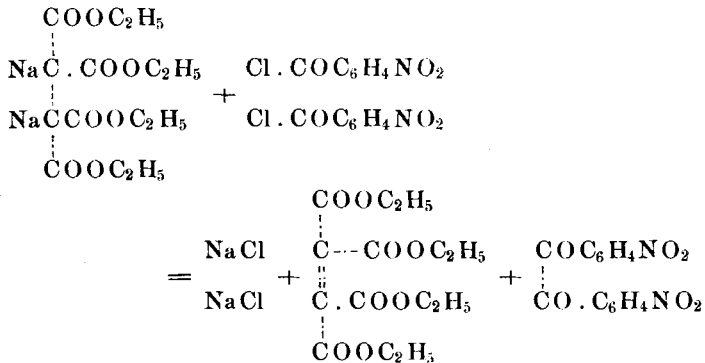
a) eine sehr geringe Menge eines in Aether sehr schwer löslichen Körpers, der in undurchsichtigen, feinen Nadelchen krystallisirte, zwischen 150 und 158° schmolz, zur Analyse jedoch bis jetzt nicht hinreichte;

b) geringe Mengen Acetylentetracarbonsäureester;

c) als einen der Haupttheile: Dicarbintetracarbonsäureester;

d) bräunlich gefärbte, ölige Mutterlaugen, aus welchen durch Wasserdämpfe ein farbloses Oel abgetrieben wurde, welches bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Nach der Entstehung des Dicarbintetracarbonsäureesters hätte man zu Folge der Gleichung:



ein Dinitrobenzil erwarten sollen. Da wir ein solches nicht in nennenswerther Menge (der Körper vom Fp. 150—158° könnte dasselbe sein) erhielten, suchten wir nach den eventuellen Zersetzungs-

produkten und glaubten, das sub d) bezeichnete Oel als noch nicht genügend reinen *o*-Nitrobenzaldehyd<sup>1)</sup> ansehen zu müssen. Die damit ausgeführten Reaktionen mit Aceton und Kalilauge<sup>2)</sup>, Natriumhydro-sulfit<sup>3)</sup>, sowie die versuchte Ueberführung in Nitrobenzylalkohol<sup>4)</sup> haben bisjetzt noch keine positiven Resultate ergeben, sollen aber, wenn nun grössere Mengen zur Reinigung zur Verfügung stehen, wiederholt werden.

Nach all dem Mitgetheilten stellten sich der Synthese eines Dinitrobenzoylacetylentetracarbonsäureesters unerwartete Schwierigkeiten in den Weg, indem die bei anderartig substituirtten Malonsäurederivaten verlaufenden Reaktion hier versagen. — Da nun die Derivate dieses Körpers, welche durch verseifende oder reducirende Agentien zu erhalten sein werden, uns wegen der Beziehungen zur Indigo- und Chinolingruppe lebhaft interessiren, so sind wir zur Zeit noch mit neuen Versuchen zur Gewinnung des citirten Körpers beschäftigt.

Von demselben wollen wir einen, welcher ein für unsere Zwecke negatives immerhin aber mittheilenswerthes Resultat hat, hier erwähnen.

Leo Liebermann<sup>5)</sup> glaubte in der Substanz, welche durch Einwirkung von Acetylchlorür auf metanitrobenzoësäures Silber entsteht, die Metanitrobenzoylessigsäure erhalten zu haben:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Ist seine Deutung der betreffenden Vorgänge richtig, was aber nach dem über das Verhalten derartiger Ketonsäuren bekannt gewordenen wenig wahrscheinlich ist, so sollte man aus Orthonitrobenzoësäure ein ähnliches Derivat erwarten, dessen Aethylester  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  Natrium der Methylengruppe aufnehmen für Wasserstoffe und ähnlich, wie Baeyer und Perkin für den Benzoylessigester nachwiesen, zur weiteren Synthese brauchbar sein müsste.

Das Silbersalz der Orthonitrobenzoësäure wurde durch Fällen der aus wässrigem Ammoniak neutralisirten Säure in der Kälte dargestellt; dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen gut ausgebildeten Krystallen, welche sehr lichtbeständig sind. Bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei:

Ber. für $\text{AgC}_7\text{H}_4\text{NO}_4$	Gefunden
Ag    39.42	39.50 pCt.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: F. Jourdan, diese Berichte XVI, 658.

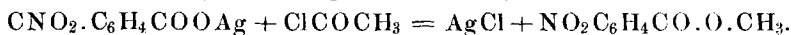
<sup>2)</sup> A. Baeyer, diese Berichte XV, 2856.

<sup>3)</sup> Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2805.

<sup>4)</sup> S. Gabriel und O. Borgmann, diese Berichte XVI, 2065.

<sup>5)</sup> Diese Berichte X, 865.

Dasselbe wurde in überschüssiges Acetylchlorür eingetragen, wobei sich die Masse stark erwärmte. Nachdem, wie Liebermann vorschreibt, weiter verfahren wurde, konnte jedoch kein anderer Körper als regenerirte Nitrobenzoësäure neben Essigsäure nachgewiesen werden. Es wurde desswegen bei einem neuen Versuch, nachdem alles Silbersalz sich umgesetzt hatte, absoluter Alkohol zur Reaktionsmasse hinzugefügt und trockenes Chlorwasserstoffgas behufs Veresterung der zu erwartenden Säure am Rückflusskühler zuletzt unter Erwärmen eingeleitet. Der nebenbei entstandene Essigester, sowie der Alkoholüberschuss wurden vorsichtig aus dem Wasserbade abdestillirt und dann durch Waschen mit kaltem Wasser ein fast farbloses Oel erhalten, welches der Nitrobenzoylessigester hätte sein sollen; da diese Substanz keine Färbung mit Eisenchlorid giebt, weder metallisches Natrium noch Natrium aus Natriumäthylat aufnimmt, dagegen beim Lösen in heissem Alkali und darauf folgendes Ansäuern glatt Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 147° liefert, so glauben wir behaupten zu dürfen, dass die in Frage stehende Substanz nichts anderes als Nitrobenzoësäureester war, hervorgegangen durch Spaltung des ursprünglich gebildeten, gemischten Anhydrids:



Ob diese Reaktion in der Metareihe, wie Liebermann annimmt, anders verläuft, zu untersuchen würde uns zu weit von unserem Arbeitsgebiete abführen.

### 599. H. Paucksch: Ueber Derivate der Amidäthylbenzole.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXI.]

(Eingegangen am 25. November.)

Bevor ich im Anschluss an meine frühere Notiz<sup>1)</sup> einige weitere Abkömmlinge der Amidoäthylbenzole bespreche, sei es mir gestattet, vorerst die daselbst enthaltenen Angaben bezüglich der Reingewinnung genannter Basen zu vervollständigen.

In jener Mittheilung deutete ich kurz eine Trennungsmethode derselben an, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Acetverbindungen in Wasser beruht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 767.