

Das abweichende Aussehen des Silbersalzes, sowie die ganz auffällige Beständigkeit desselben allen Reagentien gegenüber, boten Anlass zu einer näheren Untersuchung, welche nun thatsächlich durch die Silberbestimmung ergab, dass vier Atome Silber im Molekül enthalten sind; hieraus folgt, dass nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch die der Imidgruppen durch Silber ersetzt sind, was vielleicht der sauermachenden Wirkung der Carboxyle zuzuschreiben ist.

Der Aethyläther der Indigodicarbonsäure wird erhalten aus dem Aether der Nitroterephthalaldehydsäure, C_6H_3 $\begin{cases} \text{COH} & (1) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{CO}_2C_2H_5 & (4) \end{cases}$,

durch Condensation mit Aceton und Natronlauge und Vollendung der Reaction durch gelindes Erwärmen. Das aus der Flüssigkeit in dichten Flocken sich abscheidende tiefblaue Indigoderivat löst sich in Alkohol und Aether nur in Spuren, schwer in Benzol, Chloroform, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt in schönen, tafelförmigen und flach prismatischen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich unter theilweiser Verseifung der Aethergruppen ein in Alkali mit blauer Farbe lösliches Indigoderivat ab.

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

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

In der ersten Mittheilung (diese Berichte XVII, 326) beschrieben wir kurz die Darstellung und Eigenschaften von Paranitrobenzoylessigsäure, Paranitrobenzoylessigäther¹⁾ und Nitrosobenzoylessigäther.

Zunächst haben wir constatirt, dass der Paranitrobenzoylessigäther wie der Benzoylessigäther selbst im Stande ist, durch die Einwirkung von Natriumäthylat eine Natriumverbindung zu geben, welche durch Behandeln mit Alkyljodiden die entsprechenden substituirten Paranitrobenzoylessigäther liefert.

¹⁾ Dieser Körper schmilzt bei 74°—76° und nicht bei 49°—50°, wie in der ersten Mittheilung angegeben wurde.

Giebt man zu einer Lösung des Paranitrobenzoylessigäthers in wenig absolutem Alkohol die berechnete Menge Natriumäthylat, so färbt sich das Gemisch zuerst intensiv gelb, und beim Umrühren erstarrt das Ganze zu einem dicken gelben Krystallbrei der Natriumverbindung des Aethers. Um dieselbe zu reinigen, wird sie mittelst einer Saugpumpe von der Flüssigkeit rasch getrennt, mit Alkohol und dann mit Aether gut gewaschen.

Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz bildet ein intensiv gelbgefärbtes Pulver, das bei der Analyse folgende mit der Formel



gut übereinstimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
Na	8.88 pCt.	8.86 pCt.

Diese Natriumverbindung zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Sie verhält sich genau wie das Salz einer Säure; sie löst sich in Wasser ohne Zersetzung und kann sogar aus demselben umkrystallisirt werden.

Aethylparanitrobenzoylessigäther.

Zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Paranitrobenzoylessigäthers geht man am besten von der Natriumverbindung aus, da dieselbe sehr leicht ganz rein zu erhalten ist, und daher die Produkte in den meisten Fällen sofort rein liefert.

Zur Gewinnung der Aethylverbindung wurde die ganze reine Natriumverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethyljodid und etwas Alkohol versetzt und bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Isolirung des Produktes wird nach dem Abdestilliren des Alkohols Wasser zugesetzt und das Ganze mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei ein dickes gelbes Oel zurückbleibt, das beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt. Um den Körper rein zu erhalten, werden die Krystalle durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und schliesslich aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	
C	58.86 pCt.	58.63 pCt.
H	5.66 »	5.69 »
N	5.28 »	5.50 »

Der Aethylparanitrobenzoylessigäther bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen die bei 39^o—40^o schmelzen. Alle Versuche aus dem Aether durch Verseifung die entsprechende Aethylparanitrobenzoylessigsäure zu gewinnen, blieben erfolglos. Es wurde selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen eine Paranitrobenzoëssäure erhalten.

Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther.

Um diesen Aether darzustellen, wird der fein gepulverte Natriumparanitrobenzoylessigäther mit der berechneten Menge von Jod, in reinem Aether gelöst, langsam versetzt und tüchtig dureinander geschüttelt. Die Farbe des Jods verschwindet zuerst fast augenblicklich, später langsamer, bis schliesslich eine dunkelgefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die zur Entfernung von etwas überschüssigem Jod mit einigen Tropfen Schwefligesäure versetzt wird. Die nach dem Abfiltriren von abgeschiedenem Jodnatrium getrennte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den unreinen Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther als dickes gelbes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallinisch erstarrt.

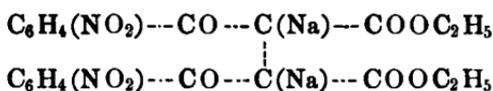
Zur Reinigung werden die Krystalle von etwas anhaftendem Oel, durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit und schliesslich mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für	
$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow \end{matrix}$	$\begin{matrix} CO \cdots CH \cdots COOC_2H_5 \\ \\ CO \cdots CH \cdots COOC_2H_5 \\ \nwarrow NO_2 \end{matrix}$	Gefunden
	C 55.93	56.15 pCt.
	H 4.24	4.48 »
	N 5.92	5.82 »

Der Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäther bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, diamantglänzende, farblose Nadeln, die bei 180^o schmelzen.

Giebt man zu der Lösung des Diparanitrobenzoylbernsteinsäureäthers in trockenem Aether eine ätherische Lösung von Natriumäthylat, so fällt nach kurzer Zeit die Natriumverbindung des ersteren als weisses, amorphes Pulver aus, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung



besitzt.

einer Natriumverbindung an. Nach 24stündigem Stehen wurde das Salz abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals gewaschen und analysirt.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4(NO_2) \cdots CO \cdots CH(Na) \cdots COOC_2H_5$		
Na	8.88	9.24 pCt.

Es war also Natriumparanitrobenzoylessigäther.

Die Gesamtmenge dieser Natriumverbindung wog mehr als 2 g, während die Quantität, die nach der Gleichung III entstehen sollte, 2.5 g wäre.

Zunächst wurde die von der Natriumverbindung durch Waschen mit Aether getrennte ätherische Lösung mit Wasser gut gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkelbräunlich gefärbtes Oel, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zum grössten Theil erstarrte. Die Krystalle wurden zunächst auf einem Thonteller ausgebreitet und schliesslich beim Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin in Form von grossen gelblichen Krystallen erhalten, welche sich als in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther erwiesen. Damit ist der Beweis geliefert, dass bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf den Paranitrobenzoylessigäther kein Zwischenprodukt wie in Gleichung I entsteht, indem dann die Ringbildung sofort stattfindet unter Rückbildung der Hälfte des Paranitrobenzoylessigäthers, wie in Gleichung III ersichtlich.

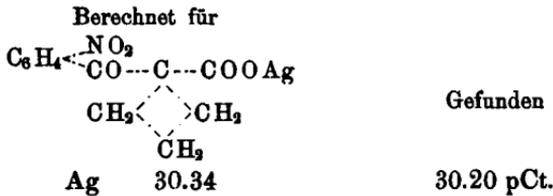
Um die freie Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure zu erhalten, wurde der ganz reine Aether einige Stunden mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung stehen gelassen, wobei er leicht und vollständig verseift wurde. Das Produkt wurde in Wasser gelöst, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die neue Säure in Form von gelben Flocken ausgeschieden wird, die am besten mit Aether extrahirt werden. — Beim Verdunsten des Aethers erhält man die Säure in braunen Krusten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in Form von kurzen dicken, fast farblosen Nadeln rein gewonnen wird.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäure gut übereinstimmen.

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_4 \begin{array}{c} \nearrow NO_2 \\ \searrow \\ \text{---} CO \text{---} C \text{---} COOH \\ \swarrow \quad \searrow \\ CH_2 \quad \quad \quad CH_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$		
C	57.83	57.64 pCt.
H	4.41	4.26 „
N	5.62	5.61 „

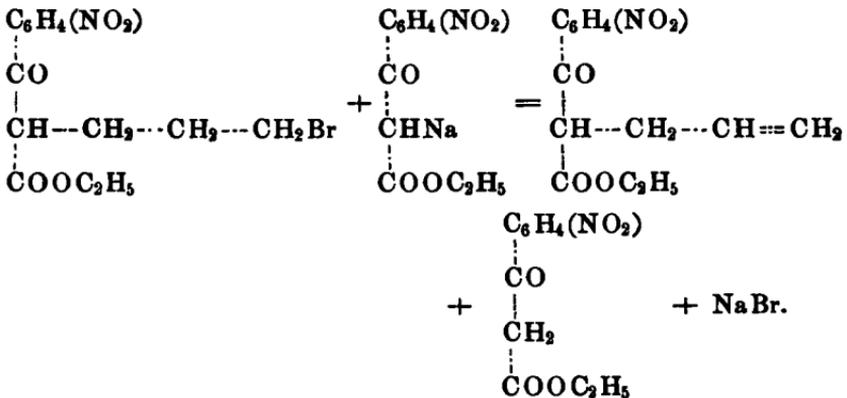
Die Paranitrobenzoyltetramethylen-carbonsäure schmilzt bei 172°. Die Salze dieser Säure sind sehr beständig. — Beim Auflösen der freien Säure in Ammoniak bekommt man leicht eine Lösung des Ammoniaksalzes, welche nach dem Entfernen von überschüssigem Ammoniak beim Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum zur Darstellung des Silbersalzes benutzt wurde.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Silbernitrat als ein fast weisser, amorpher Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen zuerst im Vacuum, später bei 100° analysirt wurde.



Allylparanitrobenzoylessigäther.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Paranitrobenzoylessigäther giebt es noch eine mögliche Erklärung der Erscheinungen, welche nicht unberücksichtigt bleiben darf, nämlich, dass zuerst ein Brompropylparanitrobenzoylessigäther gebildet wird, welcher aber im Moment seiner Entstehung sofort Bromwasserstoff verliert unter Bildung von Allylparanitrobenzoylessigäther.



Es war daher nur nothwendig, um dieses zu prüfen, den Allylparanitrobenzoylessigäther selbst darzustellen.

Zu diesem Zweck wurden 10 g der reinen Natriumverbindung des Paranitrobenzoylessigäthers mit 11 g Allyljodid und etwas Alkohol so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis eine Probe desselben beim Versetzen mit Wasser nicht mehr alkalisch reagierte. Nach Beendi-

gung der Einwirkung wurde das Produkt mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb der unreine Allylparanitrobenzoylessigäther in Form eines bräunlich gefärbten Oeles zurück, welches nach mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum fast vollständig erstarrte.

Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller wurde eine fast farblose seidenglänzende Masse erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten wurde, und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Berechnet für		
C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{(NO}_2\text{)} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{---CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	Gefunden
	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---CH=CH}_2$	
C	60.64	60.72 pCt.
H	5.41	5.47 >
N	5.05	5.08 >

Der Allylparanitrobenzoylessigäther schmilzt bei 45—46° (der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther bei 62—63°). Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen, die von den dicken Prismen des Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäthers total verschieden sind. Am deutlichsten zeigt sich aber der grosse Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen bei dem Studium der Einwirkung von Kali auf dieselben. Während der Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther bei der Verseifung glatt in die entsprechende Säure übergeht, gelingt es nicht selbst bei der Anwendung sehr verdünnter Kalilösungen aus dem Allylparanitrobenzoylessigäther die freie Allylparanitrobenzoylessigsäure darzustellen, sondern wird dieselbe im Entstehungszustande sofort gespalten unter Bildung von Paranitrobenzoëssäure und anderen Produkten.

Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure (1. 1).

Erhitzt man 10 g Natriumparanitrobenzoylessigäther mit 9 g Aethylenbromid und etwas Alkohol in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so ist bereits nach zwei Stunden das Gemisch vollständig neutral geworden. Giebt man dann jetzt 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst zu und erhitzt weiter 2 Stunden auf 100°, so bekommt man eine bräunlich gefärbte klare Lösung, während auf dem Boden der Röhre eine dicke Kruste von Bromnatrium abgeschieden ist.

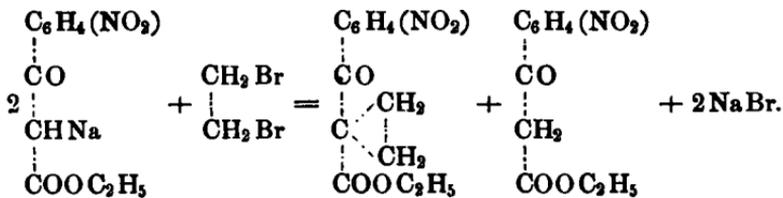
Zur Isolirung des Produkts wird der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende halb feste Masse mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bekommt man ein

bräunlich gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung werden die Krystalle zuerst auf einem Thonteller ausgebreitet und dann in siedendem Ligroin gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung bekommt man den reinen Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureäther in Form von goldgelben, grossen, aber schlecht ausgebildeten Prismen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Berechnet		Gefunden	
C_6H_4	(NO ₂)		
CO	C		
	COOC ₂ H ₅		
	CH ₂ -CH ₂	I.	II.
C	59.31	58.96	59.18 pCt.
H	4.94	5.30	5.01 >
N	4.32	5.41	— >

Es hat sich also Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureäther gebildet nach der folgenden Gleichung:



Dieser Aether schmilzt bei 84°.

Um zu beweisen, dass dieses Trimethylenderivat wirklich nach der obigen Gleichung gebildet wurde, wurde ähnlich verfahren, wie bei dem Paranitrobenzoyltetramethylencarbonsäureäther oben beschrieben, und es gelang in der That, neben dem fertig gebildeten Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäureäther die Gegenwart beträchtlicher Quantitäten von zurückgebildetem Paranitrobenzoylessigäther nachzuweisen.—

Um die freie Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure zu gewinnen, wurde der reine Aether mit einer ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung einige Zeit stehen gelassen, wobei das Ganze sehr leicht verseift wurde.

Das Produkt wurde in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure zuerst ölig, später krystallinisch sich abscheidet, und am besten mit Aether extrahirt wird.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man die reine Säure in schönen farblosen Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

$ \begin{array}{c} \text{Berechnet} \\ \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \text{CO} - \text{C} \cdots \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \end{array} $	Gefunden
C 56.16	56.21 pCt.
H 3.82	4.13 »
N 5.95	6.11 »

Die Paranitrobenzoyltrimethylencarbonsäure schmilzt bei 176°. Das Silbersalz wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der von überschüssigem Ammoniak durch Stehen über Schwefelsäure im Vacuum befreiten Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, welcher bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_5\text{Ag}$	Gefunden
Ag 30.33	30.37 pCt.

Ausführlicher über diese Derivate der Paranitrobenzoylessigsäure beabsichtigen wir später in dem Journal of the chemical Society zu veröffentlichen.

187. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen. — Kurze Notizen vermischten Inhalts.

[XI. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. März.)

1. Zweckmässige Bereitungsweise der Chlor-, Brom- und Fluorbenzoësäuren.

Zur Darstellung dieser Säuren bedient man sich vielfach einer von mir bereits vor 24 Jahren angegebenen Methode, welche auf der Umsetzung beruht, welche die Diazo-Amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Chlor-, Brom- und Fluorwasserstoffsäure erleiden. Ich habe seitdem gefunden, dass man diese substituirten Benzoësäuren viel vortheilhafter aus den schwefelsauren Diazobenzoësäuren ¹⁾ erhält, indem sich

¹⁾ Die schwefelsauren Diazobenzoësäuren gewinnt man sehr leicht aus den salpetersauren Diazobenzoësäuren, indem man die letzteren in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Theile englische Schwefelsäure und Wasser) löst, und die Lösung dann, aufeinanderfolgend, mit starkem Alkohol und Aether versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden werden.