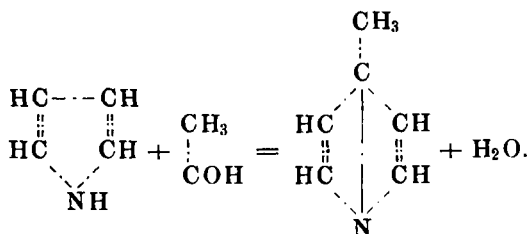


statiren, glaubten wir noch einfacher durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol zu Pyridinderivaten gelangen zu können, z. B. aus Aethylaldehyd und Pyrrol unter Wasserabspaltung zu einem Methylpyridin:



Aldehyde lassen sich in der That unter gewissen Bedingungen mit Pyrrol unter Wasserabspaltung in Reaction bringen, die Reaction verläuft aber nicht im erwarteten Sinne; die entstehenden Körper sind keine Basen, sondern Pyrrolderivate. Aehnlich wie Aldehyde reagieren auch Ketone, z. B. Aceton, und wir hoffen, der Gesellschaft in kurzer Frist über die hier angedeuteten Reactionen, die wir auch auf das Pyrrylmethylketon auszudehnen gedenken, Bericht erstatten zu können.

646. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate, -nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte.

(Eingegangen am 18. December.)

I. Mittheilung.

Die folgende Abhandlung enthält das Ergebniss von Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf die drei isomeren Mononitrophenolbenzoate. Die von mir dargestellten *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoate vervollständigen die mit der Herstellung von *o*-Nitrophenolbenzoat durch Stünkel¹⁾ begonnene Reihe der *o*-Nitrophenolbenzoatabkömmlinge. Die von mir auch studirten *p*- und *m*-Nitrophenolbenzoate und -*m*-nitrobenzoate bilden, meines Wissens, zwei neue, den *o*-Nitrophenolbenzoaten und -*m*-nitrobenzoaten analoge Reihen.

¹⁾ Göttingen, Dissertation 1880.

I. Ueber *o*-Nitrophenolbenzoat und *m*-nitrobenzoate.A. *o*-Nitrophenolbenzoat.

Das für die Untersuchung verwendete *o*-Nitrophenol wurde anfangs nach der Vorschrift von Schmitt und Cook¹⁾ dargestellt. Vortheilhafter war es jedoch, ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 1 Theil Salpetersäure (spec. Gewicht 1.38) und 6 Theilen Wasser allmählich in 1 Theil Phenol einzutragen, das entstandene braune Oel und die mit Binatriumcarbonat neutralisirten Washwässer in einer Kupferblase der Destillation zu unterwerfen.

Was die Ueberführung des *o*-Nitrophenols in das *o*-Nitrophenolbenzoat anlangt, so wurde dieselbe nach Stünkel's²⁾ Vorschrift bewirkt, indem in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben 20 g Benzoylchlorid und 20 g abgepresstes, über Schwefelsäure gut getrocknetes *o*-Nitrophenol so lange (nämlich 4 $\frac{1}{2}$ Tag lang) mit sehr kleiner Flamme erhitzt wurden, bis nicht mehr Salzsäuredämpfe aus dem Steigrohr entwichen. Die gebildete schleimige, schwarze Masse in Wasser gegossen und wiederholt mit Binatriumcarbonatlösung gewaschen, erstarrte alsbald. Wird sie nun aus Petroleum (60 — 90° Siedepunkt) umkrystallisirt, so schießt sie in schönen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln an.

Das *o*-Nitrophenolbenzoat ist in der Kälte in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform leicht löslich, ebenso wird es leicht von siedendem Alkohol, Petroleum (Siedepunkt 60 — 90°), Eisessig und Anilin aufgenommen. Stünkel giebt an, dass der Körper aus Alkohol und Benzol nicht krystallisire, ich habe das Gegentheil gefunden; so erhielt ich beispielsweise, wenn ich die Verbindung erst aus Alkohol, dann aus Benzol oder Petroleum (Siedepunkt 60 — 90°) umkrystallisirte, prachtvolle, grosse, aber sehr zerbrechliche Zwillingsskrystalle, die deutlich Zwillingstreifung zeigten und immer dachförmig gruppirte waren. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 59°.

B. *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

2 g *o*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 folgendermaassen nitriert. Das Benzoat wurde in kleinen Portionen in die Salpetersäure in einem verhältnissmässig sehr grossen Becherglase nach und nach eingetragen und die sich auf der Oberfläche der Salpetersäure bildende braune Schicht nach jedesmaligem Einschütten mit der Säure zusammengerrührt. Da während des Eintragens eine sichtbare Reaction kaum bemerklich war, so wurde das Gemisch erwärmt; alsbald schäumte es stark auf;

¹⁾ Kekulé, Lehrbuch III, 40.

²⁾ Göttingen, Dissertation 1880.

nach beendigter Gasentwicklung wurde es in viel Wasser gegossen. Es schied sich eine weisslich gelbe, schleimige Masse aus, die nach kurzem Stehen fest wurde. Der feste Rückstand lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reines *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat bildet weisslich gelbe, nadel-förmige Krystalle. Es schmilzt bei 126°, löst sich in kaltem Chloroform und heissem Alkohol, Aether, Petroleum (Siedepunkt 60—90°), Benzol, Eisessig, Aceton und Anilin.

Analyse.

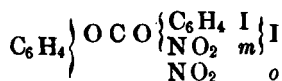
0.2421 g der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergaben 20 ccm Stickstoff bei 12° und 750 mm Druck, also 0.0237 g Stickstoff oder 9.78 pCt.

	Ber. für C ₁₃ H ₉ N ₂ O ₆		Gefunden
N ₂	28	9.72	9.78 pCt.

Um die Constitution dieser Verbindung festzustellen, war es nothwendig, den eben beschriebenen Aether durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zu spalten. Die eingetretene Nitrogruppe konnte einerseits in der Phenolgruppe Wasserstoff ersetzen, so dass ein Din-*o*-nitrophenolbenzoat entstanden wäre, andererseits konnte sie in der Benzoylgruppe Wasserstoff ersetzend auftreten und dann ein Nitrophenolnitrobenzoat bilden. Die Spaltung ergab, dass der letztgenannte Fall eingetreten war und zwar dass sich das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat gebildet hatte.

Zu dieser Spaltung wurden 2 g der Verbindung mit 2 g Natriumhydroxyd enthaltender alkoholischer Natronlauge zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und das Ganze mit vielem Wasser einer Destillation unterworfen. Es ging mit den Wasserdämpfen eine gelbe, bei 45° schmelzende Verbindung über, welche sich durch die genannten Eigenschaften und den charakteristischen Geruch als *o*-Nitrophenol erwies.

Nachdem das Wasser und somit auch das *o*-Nitrophenol vollkommen verdampft war, hinterblieb ein Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 142° zeigte. Da dieser Stoff nur Nitrobenzoësäure sein konnte, so ist mit Rücksicht auf den genannten Schmelzpunkt und auf gleichartige Fälle anzunehmen, dass die *m*-Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 142°) vorlag. Der dargestellten Verbindung ist sonach die Constitutionsformel zu geben:



C. *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Die Darstellung dieser Verbindung ist der des *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat sehr ähnlich und wurde folgendermaassen bewirkt: Unter Einhalten derselben Bedingungen wie bei der *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoatdarstellung wurden 2 g *o*-Nitrophenolbenzoat mit 15 ccm Salpetersäure von 1.53 specifischem Gewicht gemischt, der entstandene Körper in viel Wasser gegossen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Die so erhaltene Verbindung ist gelblich, bildet kleine Nadeln und hat den Schmelzpunkt 161°. Sie ist beim Erwärmen in Benzol, Aceton, Anilin leicht löslich, weniger leicht in Eisessig und Chloroform, äusserst schwer in Alkohol, Aether und Petroleum (Siedepunkt 60—90°).

Analyse.

0.2918 g Substanz ergaben bei 13.5° und 757 mm Druck gemessen 31.50 ccm Stickstoff, mithin 0.0371 g oder 12.71 pCt.

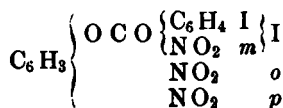
Ber. für C ₁₃ H ₇ N ₃ O ₈			Gefunden
N ₃	42	12.61	12.71 pCt.

Zur genauen Erkenntniss der Constitution musste diese Verbindung gespalten werden. Es wurden 2 g dieses Trinitrophenolbenzoats mit 2 g einer concentrirten Lösung von Natriumhydroxyd in Alkohol in einem Kolben erhitzt; dabei entstand ein Gemisch, aus dem rothbraune Nadeln krystallisirten. Diese Nadeln wurden durch Abgiessen von der Lauge getrennt und durch Waschen mit kaltem Wasser von den anhaftenden Verunreinigungen befreit. Mit Salzsäure behandelt zersetzten sich die Nadeln; das Zersetzungsproduct wurde mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich mit heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung resultirten gestreifte, gelbe, tafelförmige Krystalle, deren Schmelzpunkt 113.5° war. Aus anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, umkrystallisirt, behielt die Verbindung den Schmelzpunkt ungeändert bei. Das Aussehen und die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt deuten auf das von Schneider¹⁾ beschriebene α -Dinitrophenol.

Die von den rothbraunen Nadeln befreite Lauge gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether einen festen Rückstand. Dieser wurde in Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat gekocht; es entstand so ein gut krystallisirendes Baryumsalz. Dieses Salz war in Wasser ziemlich schwer löslich und bildete farblose Nadeln, die man mit den grossen hellgelben, in Wasser äusserst leicht löslichen Tafeln des Baryum-*o*-nitrobenzoats keineswegs verwechseln

¹⁾ Göttingen, Dissertation 1871.

könnte. Beim Zersetzen dieses Baryumsalzes mit Salzsäure entstand eine Säure vom Schmelzpunkt 142° (*o*-Nitrobenzoesäure schmilzt bei 145°), welche die Eigenschaften der *m*-Nitrobenzoesäure zeigte. Die Eigenschaften des Baryumsalzes, vereint mit denen dieser Säure, beweisen, dass *m*-Nitrobenzoyl in der Verbindung vorhanden war. Ich halte dieser Spaltung und der Analyse gemäss die vorliegende Verbindung für *o-p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat und gebe ihr die Constitutionsformel:



Eigenthümlich ist, dass die Löslichkeit dieser Verbindung in verschiedenen Lösungsmitteln sehr ähnlich, der Schmelzpunkt vollkommen gleich ist mit einer ihr isomeren Verbindung, dem *o-o-p*-Trinitrophenolbenzoat, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OCOC}_6\text{H}_5$, welche Stümel¹⁾ aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid gewann. Es ist dies besonders interessant, weil meines Wissens Fälle, in denen isomere Körper auch in ihren Schmelzpunkten übereinstimmen, ziemlich selten sind.

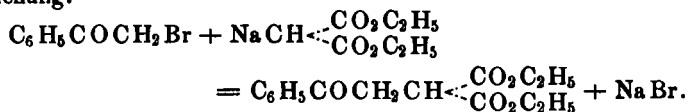
Berlin. Anorganisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

647. W. Kues und C. Paal: Ueber die β -Benzoyl- isobornsteinsäure.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 17. December.)

Lässt man Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester einwirken, so bildet sich β -Benzoylisobornsteinsäureester nach der Gleichung:



Die Umsetzung verläuft aber keineswegs glatt. Behandelt man das Reactionsproduct, ein gelbes, schweres Oel, mit kalter, verdünnter Kalilauge, so wird der Benzoylisobornsteinsäureester verseift, während

¹⁾ Göttingen, Dissertation 1880.