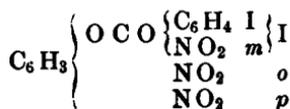


könnte. Beim Zersetzen dieses Baryumsalzes mit Salzsäure entstand eine Säure vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  (*o*-Nitrobenzoësäure schmilzt bei  $145^{\circ}$ ), welche die Eigenschaften der *m*-Nitrobenzoësäure zeigte. Die Eigenschaften des Baryumsalzes, vereint mit denen dieser Säure, beweisen, dass *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 Stümel<sup>1)</sup> 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.

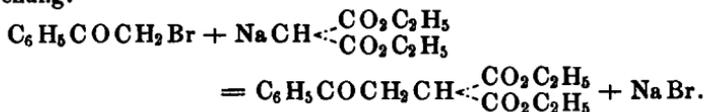
Berlin. Anorganisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

#### 647. W. Kues und C. Paal: Ueber die $\beta$ -Benzoyl- isobornsteinsäure.

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

(Eingegangen am 17. December.)

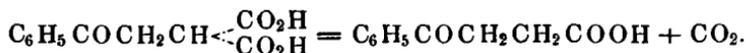
Lässt man Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester einwirken, so bildet sich  $\beta$ -Benzoylisobornsteinsäureester nach der Gleichung:



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

<sup>1)</sup> Göttingen, Dissertation 1880.

eine schön krystallisirende Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, ungelöst zurückbleibt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Benzoylisobernsteinsäure geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure glatt in die schon von Burcker<sup>1)</sup> und von v. Pechmann<sup>2)</sup> beschriebene Benzoylpropionsäure über:



$\beta$ -Benzoylisobernsteinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Bromacetophenon (1 Molekül) wird in eine kalte, alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester (1 Molekül) eingetragen. Die Reaction beginnt sogleich und ist in wenigen Minuten beendet. Man giesst die Masse in Wasser und extrahirt das sich ausscheidende, schwere Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren wird das Reactionsproduct mit etwas mehr als der berechneten Menge 6procentiger Kalilauge zusammengebracht und unter mehrmaligem Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Die alkalische Lösung trennt man von dem oben erwähnten krystallinischen Nebenproduct durch Filtration. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Benzoylisobernsteinsäure in weissen, krystallinischen Flocken ab. Eine geringe Menge der Säure bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig und hierauf aus Wasser gereinigt und krystallisirt aus letzterem in feinen, weissen, kugelig gruppirten Nadelchen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, heissem Eisessig, kochendem Wasser, fast ganz unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Säure verbindet sich unter Wasserabspaltung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und schmilzt unter heftigem Aufschäumen bei 178—179°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$
C	59.53	59.46 pCt.
H	4.71	4.50 »

Das neutrale Silbersalz,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{Ag}_2$ , erhielten wir aus dem Ammonsalz auf Zusatz von Silbernitrat als weissen, krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in Form weisser Nadelchen ab.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{Ag}_2$
Ag	49.84	49.54 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 365. Bulletin soc. chim. 35, 17.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 889.

Das neutrale Ammonsalz entsteht beim Auflösen der Säure in verdünntem, wässrigem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

Die Phenylhydrazinverbindung der Benzoylisobornsteinsäure,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \cdots \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \parallel \\ \text{N}_2\text{H} \cdots \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten, ätherischen Lösung der Benzoylisobornsteinsäure in feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie ist schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in kohlen-saurem Alkali, Mineralsäuren und verdünntem Alkohol, aus welch' letzterem sie in langen, weissen Nadeln anschießt. Die Substanz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 120°.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$
N 8.86	8.97 pCt.

Wie schon erwähnt, reagirt die Benzoylisobornsteinsäure leicht mit Hydroxylamin unter Wasserabspaltung. Die Isonitrosoverbindung ist jedoch so leicht zersetzlicher Natur, dass von deren Reindarstellung Abstand genommen wurde.

#### Benzoylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

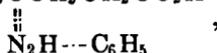
Dieselbe entsteht glatt beim Erhitzen der Benzoylisobornsteinsäure über ihren Schmelzpunkt. Man erwärmt vorsichtig so lange, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst werden. Aus der wässrigen Lösung erhielten wir die Benzoylpropionsäure in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, weissen, flachen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 116°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandelt sich die Säure zum Theil in eine schon von Burcker und von v. Pechmann (loc. cit.) beobachtete rothe Substanz.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$
C 67.50	67.41 pCt.
H 5.65	5.61 "

Das Silbersalz,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ , fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes als weisser, schwerer Niederschlag aus, der sich aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in krystallinischen Flocken abscheidet. Beim Auflösen in heissem Wasser wird ein Theil des Salzes unter Schwärzung zersetzt.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$
Ag 37.77	37.59 pCt.

## Die Phenylhydrazinbenzoylpropionsäure,



wurde nach dem bei der Benzoylisobernsteinsäure angegebenen Verfahren gewonnen. Sie stellt weisse, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die sich schon in kurzer Zeit gelb färben und sich allmählich in ein gelbes Harz verwandeln. Die Substanz ist leicht löslich in kohlen-sauren Alkalien, Mineralsäuren, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Auflösen tritt jedoch stets unter Wasserabspaltung und Bildung des eben erwähnten Harzes Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—65°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
N	10.53	10.44 pCt.

#### 648. F. Raschig: Reduction des Chlorpikrins und des Dinitrodichlormethans.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Reduction des Chlorpikrins,  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , ist schon vor vielen Jahren von Geisse<sup>1)</sup> ausgeführt worden in der ausgesprochenen Hoffnung, dabei ein Trichlormethylamin zu erhalten. Allein da Geisse ein Reduktionsmittel anwandte, welches Wasserstoff entwickelt, nämlich Eisenfeile und Essigsäure, so kann es nicht Wunder nehmen, dass er Methylamin erhielt. Es schien nun möglich, zu einem Trichlormethylamin zu gelangen, wenn man zur Reduction ein Reagens gebrauchte, von dem man weiss, dass es Nitrogruppen energisch reducirt, ohne jedoch Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, also etwa Zinnchlorür und Salzsäure.

In der That wirkt Zinnchlorür auf Chlorpikrin lebhaft ein. Bringt man die berechneten Mengen beider mit Salzsäure in einen Kolben, den man kräftig schüttelt, so tritt unter starker Erwärmung, die man durch Abkühlen mässigen muss, eine Reaction ein, bei der das Zinnchlorür vollständig in Chlorid übergeht. Eine Abspaltung des Stickstoffs, etwa als Ammoniak oder Hydroxylamin findet dabei nicht statt; denn die durch Schwefelwasserstoff entzinnete Lösung hinterlässt beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 109, 282.