

199. C. Loring Jackson und George Dunning Moore:
 Ueber Bromdinitrophenylacetessigester.

(Eingegangen am 10. April.)

Unser Studium der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromtrinitrobenzol, sowie die Versuche von W. S. Robinson und dem Einen¹⁾ von uns mit demselben Körper und Tribromdinitrobenzol haben gezeigt, dass alle drei Bromatome nicht durch den Malonsäureesterrest, $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, ersetzt wurden. Es schien uns also von Interesse, zu versuchen, ob die Reaction zwischen Natriumacetessigester und Tribromdinitro- resp. Tribromtrinitrobenzol sich in derselben eigenthümlichen Weise vollziehen würde. Wir haben deshalb das Studium der Einwirkung dieses Esters auf Tribromdinitrobenzol unternommen und theilen vorläufig an dieser Stelle einige Resultate unserer Versuche mit. Der ausführliche Bericht soll später an anderem Orte erscheinen.

Tribromdinitrobenzol wurde in trockenem Benzol gelöst und eine alkoholische Lösung von etwa 3 Mol. Natriumacetessigester hinzugefügt. Es fand sofort eine Reaction statt, die Lösung wurde auch bei Zimmertemperatur allmählich tiefroth gefärbt. Um jedoch die Umsetzung zu vollenden, kocht man den Kolbeninhalt auf dem Wasserbad etwa eine Stunde unter Rückflusskühler. Das Reactionsproduct wurde in Wasser eingegossen, die wässrige Lösung vom Benzol getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdampfen des Aethers zurückbleibende, „dunkelbraun gefärbte Oel liefert, mit Alkohol aufgenommen, den Bromdinitrophenylacetessigester als Hauptproduct der Reaction. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, rhombischen Platten vom Schmp. 96° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{NO}_2)_2\text{CH}$	$\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	Gefunden
C	38.41	38.50 pCt.
H	2.93	3.09 »
N	7.47	7.33 »
Br	21.33	21.43 »

Die Reaction ist also ganz analog der, welche bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol stattfindet, und besteht darin, dass ein Bromatom durch den Acetessigesterrest, CH $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, das zweite durch Wasserstoff ersetzt wird.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2034.
 Americ. Chem. Journ. XI, 93.

Der Bromdinitrophenylacetessigester zeigt ausgesprochene saure Eigenschaften. Mit Natron oder Natriumäthylat behandelt liefert er ein in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe leicht lösliches Natriumsalz, welches ein Atom Natrium enthält.

Wird der Ester in einem Kolben mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.44 unter Rückflusskühler gekocht, bis eine klare Lösung entsteht, so wird er in das entsprechende Keton übergeführt. Dabei konnte aber keine Spur Bromdinitrophenylessigsäure nachgewiesen werden. Das Keton, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet farblose Schuppen vom Schmp. 113° , die bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_2COCH_3$		
C	35.68	35.44 pCt.
H	2.32	2.62 »
N	9.24	9.57 »
Br	26.40	26.81 »

Wie der Bromdinitrophenylacetessigester besitzt das Bromdinitrobenzylmethylketon auch in hohem Grade saure Eigenschaften. Dieses stimmt mit den von Victor Meyer und seinen Schülern neulich beschriebenen Versuchen¹⁾ über Desoxybenzoïn überein. Eine wässrige Natronlösung z. B. löst es vollkommen auf, unter Bildung eines löslichen purpurrothen Natriumsalzes. Da das Keton jedoch durch die Einwirkung des Natrons eine tiefergreifende Zersetzung unter Bildung von Bromnatrium erfuhr, so bot die Reindarstellung dieses Natriumsalzes einige Schwierigkeiten dar. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde das Keton mit Anilin behandelt, wodurch eine aus Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisirende, bei 131° schmelzende Substanz entsteht, die vermittelt Natriumäthylat das Natriumsalz in Form eines amorphen, tiefrothen Pulvers liefert. Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2(HNC_6H_5)(NO_2)_2CH_2COCH_3$		
N	13.33	13.27 pCt.
	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2(HNC_6H_5)(NO_2)_2CHNaCOCH_3$		
Na	6.82	6.80 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.,
den 28. März 1889.

¹⁾ Diese Berichte XX, 534.