

434. E. Dittrich: Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natrium-acetessigsäureester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

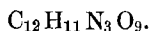
(Eingegangen am 14. August.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. v. Richter im Anschluss an seine Untersuchungen über den Dinitrophenylacetessigsäureester begonnen und unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. Ladenburg zu Ende geführt¹⁾.

Trägt man in molecularer Menge in ein Gemisch von Acetessigsäureester mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol in kleinen Portionen, nachdem die Natriumacetessigsäureesterlösung noch vorher mit absolutem Alkohol verdünnt worden ist, Pikrylchlorid ein, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel rothbraun und erwärmt sich bald gelinde von selbst. Um das Verschwinden der alkalischen Reaction zu erreichen, erwärmt man die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang mässig auf dem Wasserbade, oder lässt das Ganze besser 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheidet sich dann neben Chlornatrium ein sandiger, krystallinischer, gelber Körper in reichlicher Menge aus. Dieser wird abgesaugt, durch Wasser vom beigemengten Chlornatrium befreit und aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei er in kleinen gelben Nadeln ausfällt.

Das alkoholische Filtrat enthält nichts mehr von diesem Körper, da derselbe in Alkohol vollkommen unlöslich ist; in dem schmierigen Rückstand, welchen das alkoholische Filtrat beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt, lassen sich deutlich Krystalle erkennen. Wird dieser Rückstand mehrmals mit Wasser behandelt und dann in heissem Alkohol gelöst, so erhält man kleine, lancettförmige, noch etwas braunroth gefärbte Krystalle, welche umkrystallisirt und mit Thierkohle gereinigt rein gelb erscheinen und bei 98° schmelzen.

Auf Grund mehrerer Analysen und der weiter unten beschriebenen Ueberführung dieser Substanz in jenen bereits genannten Körper, welcher in Alkohol vollständig unlöslich ist, darf dieser Körper als der Trinitrophenylacetessigsäureester angesehen werden.



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	42.03	42.68	42.22 pCt.
H	3.41	3.48	3.22 »
N	12.6	12.2	12.31 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2470.

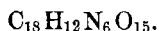
Diese Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether und Benzol; aus Schwefelkohlenstoff erhält man bei langsamer Verdunstung grosse, bis $\frac{1}{2}$ cm lange, krystallographisch messbare Krystalle von honiggelber Farbe. In kaltem wässrigem oder alkoholischem Alkali löst sich der Körper leicht mit dunkelrothbrauner Farbe auf und wird durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder ausgeschieden; erwärmt man seine wässrige alkalische Lösung, so wird er vollständig zersetzt und man erhält durch Zusatz von verdünnten Säuren nur braune Flocken.

Löst man den Trinitrophenylacetessigsäureester in absolutem Alkohol auf und setzt dazu die moleculare Menge Natriumalkoholat, so färbt sich die Lösung sofort intensiv rothbraun und es bleibt bei freiwilliger Verdunstung die Natriumverbindung des Körpers als rothbraunes Pulver zurück.

Wird zu der Lösung dieser Natriumverbindung in absolutem Alkohol die moleculare Menge Pikrylchlorid hinzugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt oder, um etwas bessere Ausbeute zu erzielen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so scheidet sich jener bereits oben erwähnte, in Alkohol unlösliche gelbe Körper ab.

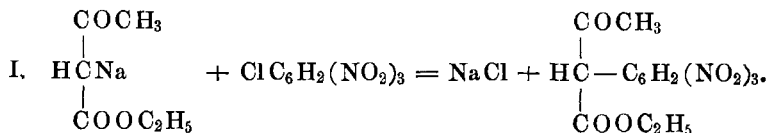
Diese sandige Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich, sondern lässt sich nur aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Die erhaltenen gelblichen Nadeln schmelzen bei 205° unter gleichzeitiger Zersetzung.

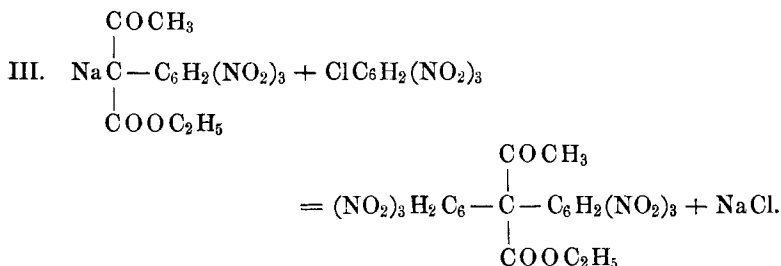
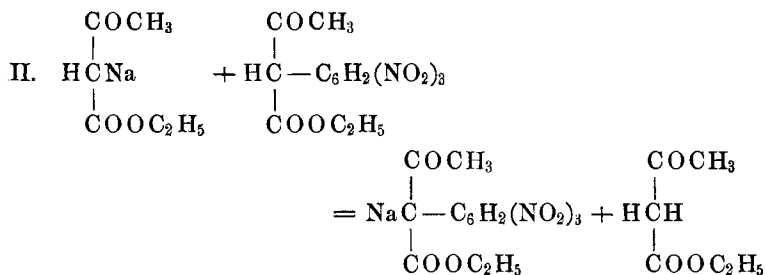
Die Analyse dieser Substanz und ihre eben beschriebene Entstehungsweise aus dem Trinitrophenylacetessigsäureester lassen sie als den Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureester erkennen.



	Gefunden	Berechnet
C	39.04	39.13 pCt.
H	2.45	2.17 »
N	15.3	15.2 »

In Folge des gleichzeitigen Entstehens dieser beiden Substanzen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester in molecularen Mengen muss der Process unter Regeneration von Acetessigsäureester nach folgender Gleichung verlaufen:





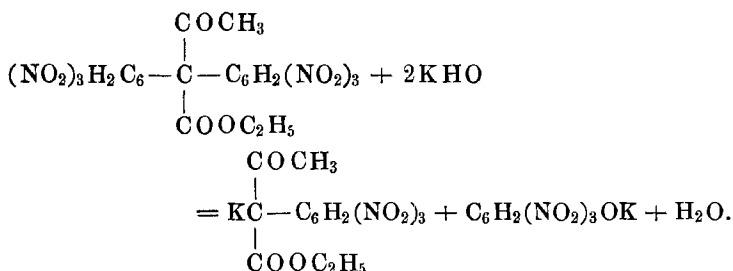
Es lässt sich erreichen, dass diese Reaction nur bis Gleichung II vorschreitet, indem man weniger als die moleculare Menge Pikrylchlorid zu der Natriumacetessigsäureesterlösung hinzufügt. Nimmt man nur $\frac{2}{3}$ der molecularen Menge Pikrylchlorid, so scheidet sich Nichts von dem Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureester aus, und in der alkoholischen Lösung befindet sich nur der monosubstituirte Ester und seine Natriumverbindung.

Behandelt man nach dem Verdunsten des Alkohols den Rückstand mit Wasser, so geht die Natriumverbindung leicht in Lösung, und der Trinitrophenylacetessigsäureester bleibt in Krystallen zurück, während man aus der wässrigen Lösung der Natriumverbindung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure den andern Theil des Esters ausscheiden kann.

Verhalten des Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureesters gegen Alkalien.

In kalten wässrigen Alkalien ist dieser Körper unlöslich, auch wirken sie nicht auf ihn ein; erwärmt man ihn dagegen damit, so geht er zwar auch mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung, lässt sich aber durch verdünnte Säuren nicht wieder ausscheiden, sondern man erhält nach Zusatz der Säure nur ein Zersetzungsproduct als dunkle schmierige Flocken. Behandelt man dagegen den Ester mit 10 pCt. alkoholischer Kalilauge und lässt denselben unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht er ebenfalls mit rothbrauner Farbe in Lösung, aus welcher dann durch Zusatz von verdünnten Säuren der monosubstituirte Ester ausfällt.

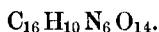
Diese Abspaltung des einen Trinitrophenyls als Pikrinsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



Bei dieser Reaction bildet sich nebenbei in ganz geringer Menge eine in Wasser schwer lösliche Kaliumverbindung eines zweiten Spaltungsproductes. Lässt man die rothbraune alkoholische Lösung des disubstituirten Esters abdunsten und nimmt dann den Rückstand mit Wasser auf, so geht die Kaliumverbindung des gebildeten Trinitrophenylacetessigsäureesters in Lösung, während kleine grünlichschimmernde Krystalle zurückbleiben. Diese liefern, mit verdünnter Salzsäure übergossen, einen aus Alkohol in bandartig verwachsenen Nadeln leicht krystallisirenden Körper, welcher bei 80° schmilzt.

Diese Substanz konnte wegen der ganz geringfügigen Quantitäten; in denen sie erhalten wurde, nicht weiter untersucht werden.

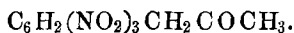
Die Analyse weist auf den Bi(trinitrophenyl)essigsäureester hin.



	Gefunden	Berechnet
C	37.52	37.64 pCt.
H	2.81	1.95 »
N	16.3	16.47 »

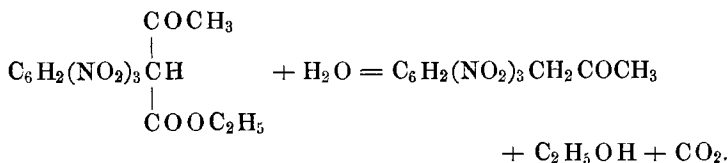
Ketonspaltung des Trinitrophenylacetessigsäureesters.

Es wurden 10 g Trinitrophenylacetessigsäureester in 100 g Eisessig gelöst, dazu 20 g concentrirte Schwefelsäure, welche mit 30 g Wasser verdünnt worden war, gesetzt; die Lösung wurde darauf bei aufgesetztem Rückflussrohr anfangs schwach erwärmt, später 8 Stunden lang gekocht. Aus der aufgesetzten Röhre liess sich das Entweichen beträchtlicher Mengen Kohlensäure nachweisen. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete, der nach einiger Zeit krystallinisch erschien. Die Substanz wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt; die erhaltenen gelblichweissen, centimeterlangen Nadeln schmolzen bei 89°. Die Analyse ergab das vermuthete Trinitrobenzylmethylketon,



	Gefunden	Berechnet
C	40.42	40.14 pCt.
H	2.91	2.60 »
N	15.8	15.61 »

Diese Spaltung verläuft in folgender Weise:



Noch ein weiteres Spaltungsproduct, nämlich die Trinitrophenyl-essigsäure, aufzufinden gelang nicht.

Das erhaltene Trinitrobenzylmethylketon besitzt noch immer die Eigenschaft, sich in Alkalien mit rothbrauner Färbung zu lösen und wird durch Säuern wieder abgeschieden. Es scheint, dass der Wasserstoff des zwischen der Ketongruppe und dem Trinitrophenyl befindlichen Kohlenstoffs noch die Eigenschaft besitzt, durch Alkalimetalle vertretbar zu sein.

Sehr leicht liefert das Keton mit Phenylhydrazin ein Condensationsproduct. Wird dasselbe mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade kurze Zeit bis ungefähr 60° erhitzt, darauf mit heissem Alkohol aufgenommen, so scheiden sich beim Erkalten des Alkohols schöne ziegelrothe Stäbchen aus. Die Krystalle schmolzen bei 125° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_6$
C	50.01	50.13 pCt.
H	3.52	3.62 »
N	19.61	19.49 »

Reduction des Trinitrobenzylmethylketons.

Bei den in der verschiedensten Weise ausgeführten Reduktionsversuchen gelang es nur eine der Nitrogruppen des Trinitrobenzylmethylketons zu reduciren; bei weiterer Reduction trat immer weiter gehende Zersetzung des Ketons ein. Am besten verfährt man bei der Reduction in folgender Weise:

Die für eine Nitrogruppe erforderliche Menge Zinnchlorür wird in concentrirter alkoholischer Salzsäure gelöst; in diese Lösung trägt man das Keton in kleinen Mengen unter Abkühlung ein. Nach kurzer Zeit wird dann das Reduktionsproduct mit Wasser aus der alkoholischen Lösung als gelber schwammiger Niederschlag abgeschieden. Diese Substanz ist in kaltem Alkohol ungemein leicht löslich; kry-

stallisirt erhält man sie nur, wenn man dieselbe in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkobol und Wasser in der Wärme auflöst und ganz langsam dieselbe sich ausscheiden lässt. Die zu Büscheln vereinigten, schönen, goldgelben Nadeln schmolzen bei 214° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Bei dieser Reduction könnte, falls die Nitrogruppe in der Orthostellung reducirt worden wäre, unter Wasserabspaltung eine Condensation mit dem Ketonsauerstoff eingetreten sein. Allein die Analyse ergab, dass diese Condensation nicht stattgefunden habe.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9N_3O_5$
	I.	II.	
C	44.7	45.10	45.18 pCt.
H	3.9	3.72	3.76 »
N	17.8	—	17.57 »

Mit Pikrylchlorid wurde ebenfalls auf Natriummalonsäureester unter verschiedenen Bedingungen einzuwirken versucht, jedoch immer ohne Erfolg; es bildete sich stets pikrinsaures Natrium neben schmierigen Zersetzungsproducten des Malonsäureesters.

495. Gotthold Prausnitz: Ueber das Methyläthylpyridylalkin, $C_5H_3N \cdot CH_2CH_2OHC_2H_5$.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

In seiner Arbeit »Ueber die Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen¹⁾« veröffentlichte Ladenburg Resultate, in denen er nachwies, dass Aldehyde sich direct, das heisst ohne Wasserabspaltung, mit α -substituirten Pyridinbasen verbinden. Es wurden die Verbindungen beschrieben, die durch Behandlung von α -Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd gewonnen waren.

Hr. Geheimrath Ladenburg übertrug mir die Untersuchung, ob analoge Resultate auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Collidine erhalten werden, was sich, wie nachgewiesen werden wird, bestätigte.

Es wurde hierbei das Aldehydcollidin (Aldehydin) $CH_3 \cdot C_5H_3NC_2H_5$ angewandt, nach der Methode von Dürkopf²⁾ dargestellt durch Erhitzen von 1 Molekül Aldehydammoniak mit 1 Molekül Paraldehyd in zugeschmolzenen Röhren auf $220 - 230^{\circ}$.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2583.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 42.