

Wir möchten am Schluss unserer Mittheilungen nicht vergessen, darauf besonders aufmerksam zu machen, dass die von uns angewandten Zusätze von Reagentien u. s. f. keine absoluten, sondern relative sind. Bei veränderter Versuchsgrundlage, bei Benutzung minimaler oder übernormaler Analysenmengen u. s. f., werden voraussichtlich auch die erforderlichen Reagentienzusätze entsprechende Modificationen zu erleiden haben, welche nach den von uns gemachten positiven Angaben aufzufinden, dem erfahrenen und geübten Analytiker sicherlich keinerlei Schwierigkeiten verursachen dürfte.

Eine Hauptgrundlage zum Gelingen der mitgetheilten Trennungen ist vor allem die Verwendung von chemisch reinen Platinsalzen. Die gewöhnlichen, sogenannten reinen Platin-Verbindungen hinterlassen meist kleine Antheile ihrer Begleiter in den Fällungsfiltraten. Völlig reines metallisches Platin erwies sich auch viel schwieriger löslich in Königswasser als die reinsten Sorten des käuflichen Metalles.

296. Fr. Fichter und Chaskel Wortsman: Ueber nitrobenzylirte Acetondicarbonsäureester.

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Vor einigen Jahren haben Fichter und H. Schiess¹⁾ nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Benzylchlorid und Acetondicarbonsäureester durchaus nicht in der einfachen Art verläuft, wie es v. Pechmann und Dünschmann²⁾ geschildert haben, sondern dass in Folge von Austausch der Natriumatome zwischen dem Natriumacetondicarbonsäureester und den stärker sauren, benzylirten Estern bei jeder Synthese, wie auch die Ansätze gewählt werden mögen, immer höher benzylirte Ester entstehen, von denen der Tribenzylacetondicarbonsäureester durch seine Krystallisationsfähigkeit am besten isolirt werden kann.

Um nun die einzelnen Stufen der Reaction kennen zu lernen, haben wir das *p*-Nitrobenzylchlorid mit dem Acetondicarbonsäureester combinirt und dabei krystallisirte Producte gewonnen, deren Untersuchung einen Ueberblick über den Verlauf solcher vielgestaltiger Synthesen gestattet.

Trägt man die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumacetondicarbonsäureester ein in die heisse, alkoholische Lösung eines Mol.-Gew. *p*-Nitrobenzylchlorid, so erhält man nach dreistündigem

¹⁾ Diese Berichte 34, 1996 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 261, 184 [1891].

Kochen eine neutrale Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Alkohols in angesäuertes Eiswasser gegossen und mit Aether durchgeschüttelt wird. Der Aether bleibt einige Tage ruhig über der wässrigen Schicht stehen und enthält dann eine reichliche Krystallisation schwer löslicher Nadelchen, die aus Eisessig in glänzenden, derben Krystallen vom Schmp. 118—119⁰ herauskommen.

$C_{23}H_{24}O_9N_2$. Ber. C 58.47, H 5.08, N 5.93.
Gef. » 58.58, 58.39, » 5.13, 5.21, » 5.92.

Wir betrachten den Körper als asymmetrischen Di-*p*-nitrobenzyl-acetondicarbonsäureester (V.): als solcher ist er durch Kochen mit Salzsäure, wenn auch nur schwer, verseifbar zu einem Keton, dem asymmetrischen Di-*p*-nitrobenzyl-aceton (VI.), das aus Alkohol in langen, dünnen, seideähnlichen, biegsamen Nadeln krystallisirt und bei 108.5—109.5⁰ schmilzt¹⁾.

$C_{17}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 62.19, H 4.88, N 8.54.
Gef. » 62.21, » 4.91, » 8.77.

Die von den Krystallen abfiltrirte, ätherische Lösung wird von Aether befreit und hinterlässt dann einen Syrup, aus welchem ein Isomeres des eben beschriebenen Ketons, das symmetrische Di-*p*-nitrobenzyl-aceton (IV.), auskrystallisirt, das sich durch energisches Absaugen vom grössten Theil des anhaftenden Oels befreien lässt. Der Rest der öligen Bestandtheile wird durch Kochen mit Salzsäure, wobei das Keton gar nicht leidet, zerstört; zuerst schmilzt das unreine Product in der siedenden Salzsäure, wird aber nach und nach in der siedenden Flüssigkeit wieder fest und kann dann aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt werden. Hierbei scheidet es sich in feinen, glänzenden Nadelchen ab, die unter sich reichlich verwachsen sind und die Mutterlauge als zusammenhängende Masse erfüllen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136—138⁰.

$C_{17}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 62.19, H 4.88, N 8.54.
Gef. » 62.22, » 4.92, » 8.63.

Wir sehen dieses Keton wegen seines höheren Schmelzpunktes als das symmetrische an; seine Bildung setzt voraus, dass in dem synthetischen Gemisch der symmetrische Di-*p*-nitrobenzyl-acetondicarbonsäureester (III.) vorhanden war, der aber wohl schon während der Synthese, vielleicht durch Wirkung des Natrium-äthylats, der Ketonspaltung unterlag.

¹⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, dass bei der grossen Aehnlichkeit der Zusammensetzung der di-, tri- u. s. w. nitrobenzylirten Producte aus den Elementaranalysen allein keine absolut sicheren Schlüsse auf die Natur der Substanzen gezogen werden können, sodass auch andere Auffassungen möglich sind.

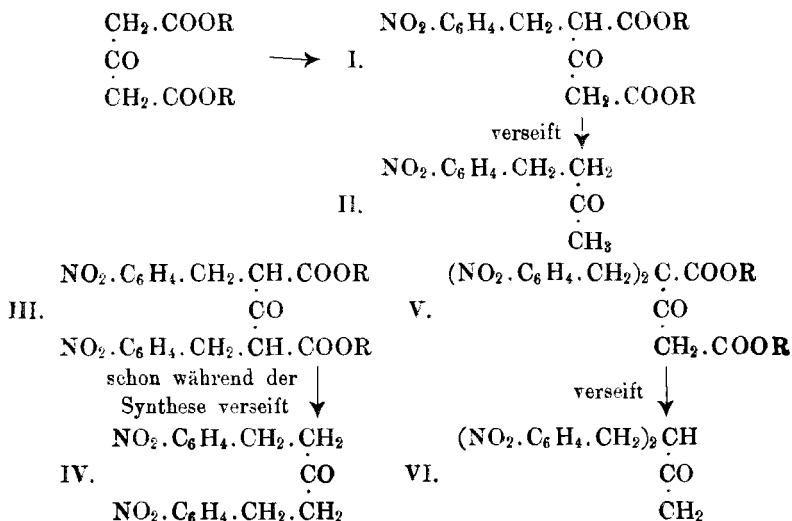
In dem synthetischen Gemisch lässt sich aber auch die erste Etappe, der *p*-Nitrobenzyl-acetondicarbonsäureester (I.) nachweisen, wengleich wir ihn nicht in Substanz haben fassen können. Kocht man die öligen Mutterlaugen, die vom erstarrten *symm.* *p*-Dinitrobenzyl-aceton abgesaugt wurden, mit Salzsäure am Rückflusskühler, so werden sie völlig verseift, und es entstehen saure und indifferente Producte, die durch Natriumcarbonatlösung getrennt werden können. Die indifferenten Producte enthalten neben *symm.* *p*-Dinitrobenzyl-aceton hauptsächlich das *p*-Nitrobenzyl-aceton (II.), das eine Bisulfiterbindung bildet und dadurch isolirt werden kann. Aus der Bisulfiterbindung frei gemacht, lässt sich das *p*-Nitrobenzylaceton durch Uebertreiben im Vacuum reinigen und bildet eine krystallinische Masse vom Schmp. 40—41°.

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. C 62.17, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 62.04, » 5.80, » 7.37.

Die Entstehung des *p*-Nitrobenzylacetons ist zu erklären durch die Ketonspaltung des *p*-Nitrobenzylacetondicarbonsäureesters.

Der Verlauf der Synthese bis hierher ist also folgender: Primär entsteht *p*-Nitrobenzylacetondicarbonsäureester (I.), der in Folge seiner stärker sauren Natur dem Natriumacetondicarbonsäureester das Metall entreisst und nun entweder den symmetrischen oder den unsymmetrischen Di-*p*-nitrobenzylacetondicarbonsäureester bildet; nur der unsymmetrische Ester hat für den weiteren Aufbau Bedeutung, da der symmetrische besonders labil ist und schon unter den Bedingungen der Synthese der Ketonspaltung unterliegt:



Die sauren Producte, die bei der Verseifung der öligen Antheile entstehen, sind zwei bekannte Säuren, die *p*-Nitrohydrozimmtsäure (VII.)¹⁾ und die Di-*p*-nitrobenzyl-essigsäure (VIII.)²⁾, die durch VII. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. VIII. $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{COOH}$. Auskochen mit Wasser getrennt werden, worin nur die Nitrohydrozimmtsäure sich bequem löst. Es läge am nächsten, anzunehmen, dass die beiden Säuren durch Verseifung von Tri-*p*-nitrobenzylacetondicarbonensäureester entstanden sind: allein jener Ester ist leicht isolirbar und hätte uns unter den Producten dieser Synthese nicht entgehen können, und andererseits verseift er sich so schwer, dass er beim blossen Kochen mit wässriger Säure kaum gespalten wird. So sind die beiden Säuren wohl durch die Säurespaltung der bisher geschilderten Ester entstanden.

Synthesen in den Mengenverhältnissen, die für die Bildung des Di-*p*-nitrobenzylacetondicarbonensäureesters berechnet waren, gaben ungefähr dieselben Producte wie die eben beschriebene Synthese.

Interessanter verlaufen die Reactionen beim Arbeiten auf Tri-*p*-nitrobenzyl-acetondicarbonensäureester.

Zu einer Lösung von 1.53 g Natrium in 20 g Alkohol wurden 13.5 g Acetondicarbonensäureester gebracht und das Gemisch in die heisse Lösung von 11.5 g *p*-Nitrobenzylchlorid in 40 g Alkohol gegossen. Nach dem durch Kochen am Rückflusskühler neutrale Reaction erreicht war, wurde von neuem eine Lösung von 1.53 g Natrium in 20 g Alkohol zugesetzt und darauf eine solche von 11.5 g Nitrobenzylchlorid, und wieder mehrere Stunden bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht. Der Zusatz von Natriumäthylat und *p*-Nitrobenzylchlorid erfolgte noch ein drittes Mal in derselben Weise, und nach sechsständigem Kochen war auch dann wieder neutrale Reaction erreicht.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser und Aether durchgeschüttelt: nur ein Theil der Producte löst sich auf, die Hauptmenge wird nach dem Abheben des Aethers abgesaugt und nach dem Trocknen mit Eisessig ausgekocht. Dabei löst sich ein Körper auf, der nach dem Erkalten des Eisessigs sofort wieder herauskrystallisirt und durch oft wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich in Form breiter, glänzender, schwach gelblich gefärbter Nadeln vom Schmp. 167.5—168.5° erhalten wird. Dies ist der Tri-*p*-nitrobenzyl-acetondicarbonensäureester (IX.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 59.30, H 4.77, N 6.91.

Gef. » 59.14, 59.19, » 4.65, 4.79, » 7.26, 7.14.

Die Verseifung gelang erst beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150—160°, und die entstehende Di-*p*-nitrobenzyleessigsäure wurde

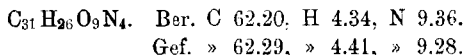
¹⁾ Glaser und Buchanan, Zeitschr. f. Chem. 1869, 193.

²⁾ Reissert, diese Berichte 27, 2251 [1894].

leicht identificirt, während die *p*-Nitrohydrozimmtsäure nicht mit der gewünschten Sicherheit nachgewiesen wurde.

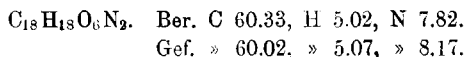
Nach dem Auskochen des Tri-*p*-nitrobenzylacetondicarbon säureesters mit Eisessig bleibt ein Gemenge von zwei Substanzen zurück, das in heissem Nitrobenzol gelöst wurde: nach dem Abkühlen fiel die eine in Form hübscher, gelber, über 280° schmelzender Nadelchen aus, und erwies sich durch alle Eigenschaften als *p*-Dinitro-stilben¹⁾, das durch die Einwirkung des alkoholischen Natriumäthylats auf *p*-Nitrobenzylchlorid entstanden ist.

Die Nitrobenzollösung liess auf Zusatz von Alkohol hübsche, kleine, farblose Kryställchen ausfallen, die, auf demselben Weg umkrystallisirt, schliesslich den Schmp. 194—195° zeigen und als Tetra-*p*-nitrobenzyl-aceton anzusehen sind.



Das Tetranitrobenzylacetone (XII.) ist verseifenden Mitteln gegenüber vollkommen indifferent.

Von den Producten der Synthese nach den für den Tri-*p*-nitrobenzylacetondicarbon säureester berechneten Mengenverhältnissen geht auch ein Antheil in die ätherische Lösung. Es lässt sich daraus ein krystallisirbarer Körper gewinnen, der aus Alkohol oder aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 104.5° erhalten wird und den Di-*p*-nitrobenzyl-essigester (X.) darstellt.



Der Di-*p*-nitrobenzyl-essigester liefert bei seiner Verseifung mit Salzsäure vollkommen farblose (nicht bräunliche) Di-*p*-nitrobenzyl-essigsäure.

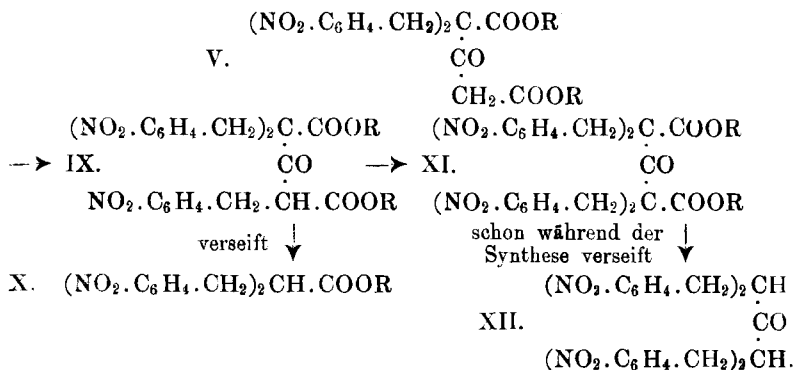
Neben dem krystallisirbaren Ester enthielt die ätherische Lösung noch ölige Körper, die bei der Spaltung mit Salzsäure die beiden obenerwähnten Säuren und ein wenig des symmetrischen Di-*p*-nitrobenzylacetons lieferten.

Synthesen in den für die Bildung des Tetra-*p*-nitrobenzylacetondicarbon säureesters berechneten Verhältnissen lieferten dieselben Producte wie die eben geschilderte Synthese, mit besserer Ausbeute an den höher substituirt.

Durch das Ergebniss der letzteren Versuche ist der weitere Verlauf der Synthese folgendermaassen charakterisirt: Der asymmetrische Di-*p*-nitrobenzylacetondicarbon säureester nimmt noch eine Molekel *p*-Nitrobenzylchlorid auf unter Bildung des Tri-*p*-nitrobenzylacetondi-

¹⁾ Vergl. Walden und Kernbaum, diese Berichte 23, 1958 [1890].

carbonsäureesters, der endlich seinerseits den Tetra-*p*-nitrobenzylaceton-dicarbonensäureester (XI.) zu bilden vermag. Aber der Letztere ist ebensowenig beständig wie der symmetrische Di-Ester und unterliegt schon während der Synthese der Ketonspaltung, während ein Theil des Tri-*p*-nitrobenzylaceton-dicarbonensäureesters ebenfalls schon während der Synthese zum Di-*p*-nitrobenzylessigester abgebaut wird:



Basel, April 1904, Universitätslaboratorium I.

297. Fr. Fichter und Alfred Pfister: Zur Kenntniss der Penten- und Hexen-Säuren.

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Gelegentlich der Darstellung der structurisomeren normalen Penten- und Hexen-Säuren zum Zweck von Affinitätsmessungen haben wir einige neue Beobachtungen gemacht und einige neue Derivate der Säuren untersucht, worüber hier kurz berichtet werden soll.

Bei der Herstellung der β, γ -Pentensäure nach dem Verfahren von Fittig und Spenzer¹⁾ haben wir die Ausbeute durch folgende Modificationen erhöht. Der Acetobernsteinsäureester wird mit Hilfe von Bromessigester in einer Ausbeute von 68 pCt. der theoretischen erhalten und siedet bei 140—142° unter 14 mm Druck. Er wird in feuchter, ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam²⁾ bis zum Aufhören der Eisenchloridreaction behandelt: Das Product der Reduction ist der Methyl-paraconsäureester, der unter 17 mm Druck bei 156° siedet und in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der theoretischen entsteht.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.51, » 7.56.

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 67 [1894].

²⁾ H. Wislicenus und L. Kaufmann, diese Berichte 28, 1323 [1895].