

isolierten Prismen sehr schnell trüb und undurchsichtig. Die Erscheinung erinnert an den Übergang von prismatischem Schwefel in rhombischen.

0.2106 g Sbst.: 0.2259 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁NS. Ber. S 15.04. Gef. S 14.78.

Die Substanz ist in Chloroform und Aceton sehr leicht, in Alkohol und Benzol heiß leicht, kalt ziemlich schwer, in Äther schwer löslich. Die warme alkoholische Lösung gibt den Schwefel an Quecksilberoxyd ab.

Jodmethylat, CHN(C₆H₅)₂S, CH₃J. Das Thioformyldiphenylamin verbindet sich mit Jodmethyl, wenn es unverdünnt damit erwärmt wird. Das Additionsprodukt ist vollkommen rein, es besteht aus einheitlichen, glänzenden Prismen von citronengelber Farbe. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich langsam beim Erwärmen, schon gegen 100° färben sie sich braun. Auch dieses Jodmethylat nimmt bald Mercaptangeruch an.

0.3562 g Sbst.: 0.2367 g AgJ.

C₁₄H₁₄NSJ. Ber. J 35.75. Gef. J 35.92.

Das Jodmethylat löst sich nicht in Wasser. In Alkohol löst es sich leicht und zwar farblos, beim Erwärmen wird die Lösung gelb, beim Abkühlen tritt Entfärbung ein. In Aceton und Chloroform löst sich das Jodid schon kalt mit intensiv gelber Farbe. Durch Erwärmen mit Wasser, Säuren und Laugen wird Diphenylamin abgespalten.

Eine sehr merkwürdige Reaktion gibt das Thioformyldiphenylaminjodmethylat beim Einkochen mit Ameisensäure; wenn die Flüssigkeit stark konzentriert ist, wird sie intensiv grün, beim Abkühlen schlägt die Farbe in gelb um, und beim Erwärmen kehrt jedesmal die prachttvolle grüne Farbe wieder. Die angeführten anderen Jodmethylate zeigen diese Farbreaktion nicht.

283. C. Liebermann und Hans Liebermann: Über die alkylierten Carminsäuren.

(Eingegangen am 17. Mai 1909.)

In seiner interessanten Arbeit über Carminsäure erwähnt Dimroth¹⁾ in einer Fußnote auch, daß er eine Dimethylcarminsäure durch Behandeln der Carminsäure mit Methylsulfat dargestellt habe. Da wir diese, aber auch anderweitige Alkylierungen der Carminsäure bereits vor einiger Zeit ausgeführt haben, wollen wir hierüber im Folgenden kurz berichten.

Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure wird Carminsäure, obwohl sie eine Carbonsäure ist, nicht verestert, wohl als Folge steri-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1611 [1909].

scher Behinderung. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali in üblicher Weise erhielten auch wir nur eine Dimethylverbindung, vermutlich dieselbe wie Dimroth. Eine weitere Alkylierung gelingt aber leicht nach dem Verfahren mit Silberoxyd und Jodalkylen, welches Druce Lander¹⁾ früher anderweitig benutzt hat. Dieses Verfahren hat schon J. Landau²⁾ zur vollständigen Veresterung der Cochenillesäure geführt und war von demselben kurz vor seinem Abgang aus dem diesseitigen Laboratorium mit Erfolg auch auf die Carminsäure übertragen worden. Diese Arbeit haben wir im letzten Wintersemester fortgesetzt³⁾. Als Endprodukt erhielten wir nach diesem Verfahren eine Penta- und eine Hexamethyl-carminsäure. Auch die Äthylierung haben wir so, und Landau hat ebenso die Propylierung bewerkstelligt. Die größeren Alkyle treten unter gleichen Bedingungen in geringerer Zahl ein. In den alkylierten Verbindungen tritt infolge der Hydroxylverminderung die leichte Wasserlöslichkeit der Carminsäure sofort sehr zurück. Schon die Dimethylverbindung ist in heißem Wasser recht schwer löslich, die Penta- und Hexamethylverbindung sind unlöslich. Desgleichen geht die Eigenfarbe der Substanzen zurück. Die Dimethylverbindung ist noch hochrot, die Tetramethylstufe leuchtend orange, die Pentastufe ist weniger kräftig orange und die Hexastufe nur noch ledergelb gefärbt. In kaltem wäßrigem Alkali ist die Dimethylverbindung cochenillerot die Tetramethylverbindung charakteristisch königsblau, die Pentamethylverbindung nur schwer und schwächer rotviolett löslich, die Hexaverbindung unlöslich. Die Dimethyl- und Tetramethylverbindung färben noch die gewöhnlichen Beizen cochenilleähnlich. Die Penta- und Hexamethylverbindungen färben nicht mehr.

Schwierig wie das Alkylieren erfolgt auch das Entalkylieren der Alkylprodukte. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure, die allerdings zur Vermeidung von Verharzung nicht über 70° erfolgen darf, erhält man aus der Penta- und Hexamethylverbindung kein methylenfreies Produkt, sondern eine Tetramethylcarminsäure. Dagegen hat uns Bromwasserstoffsäure (1.49 spez. Gewicht), mit der man bei 95° mehrere Stunden noch ohne Verharzung erhitzen kann, bessere Dienste geleistet. Die Entmethylierung ist zwar auch so meist keine ganz vollständige, aber der verbliebene Betrag an Methyl ist doch schon sehr gering (gegen 2%). Das Entmethylierungsprodukt wünschten

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 157, 485 u. a. [1900].

²⁾ Dissertation Berlin 1900, 100 und C. Liebermann u. J. Landau, diese Berichte **34**, 2154 [1901].

³⁾ Der Anteil des Hrn. Dr. Landau ist im Folgenden stets mit seinem Namen bezeichnet.

wir aber besonders kennen zu lernen, um uns auch auf diesem Wege zu vergewissern, daß bei der Alkylierung mittels Silberoxyd nicht etwa ein Oxydationsprodukt der Carminsäure entstanden und dies nachträglich methyliert worden sei.

Allerdings hatte schon Landau einen einschlägigen Vorversuch gemacht, indem er feststellte, daß Carminsäure, mit ihrem 2½-fachen Gewicht Silberoxyd in Benzol 20 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, noch größtenteils unverändert geblieben und auch nur wenig Silberoxyd reduziert worden war.

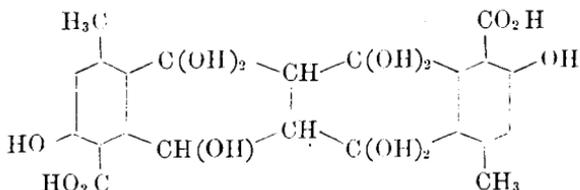
Das Entalkylierungsprodukt mittels Bromwasserstoff ist nun allerdings größtenteils keine Carminsäure mehr. Es ist eine braune, in siedendem Wasser sehr wenig lösliche Substanz, welche sich in Alkohol mit kastanienbrauner Farbe löst, im übrigen aber noch der Carminsäure darin gleicht, daß die Alkalilösungen eine prächtig carminrote Farbe besitzen und es die gewöhnlichen Beizen der Cochenille sehr ähnlich, wenn auch in etwas stumpferen Tönen und vielleicht etwas weniger stark als diese anfärbt.

Wir vermuteten sofort, daß diese Substanz eine, hier durch das Erhitzen mit Bromwasserstoff aus erstgebildeter Carminsäure entstandene, Anhydro-carminsäure sei. Wiederholt haben wir¹⁾ auf die höchst charakteristische Eigenschaft der Carminsäure hingewiesen, beim trocknen Erhitzen auf 150—155°, aber schon bei niedrigerer Temperatur beginnend, unter Wasserverlust solche Anhydroprodukte zu geben. Mit der früher so erhaltenen Anhydrocarminsäure erwies sich die vorliegende Substanz denn auch ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_{10}$ nach identisch, die einer Carminsäure weniger 3 Mol. Wasser entspricht. Um zu zeigen, daß die Ausgangs-Alkylverbindung nicht dem Anhydroprodukt, sondern noch der Carminsäure selber angehört, wurde hierauf die aus der Methylabspaltung gewonnene Anhydrocarminsäure mit Jodmethyl und Silberoxyd methyliert; das Produkt, welches auf obige Formel 4 Methylene enthielt, war von den Methylprodukten der Carminsäure ganz verschieden. Unsere Schlußfolgerungen haben wir endlich noch so bewiesen, daß wir Carminsäure selbst mit Bromwasserstoff von 1.49 spez. Gewicht 1—2 Stunden auf 100° erhitzen. Die Carminsäure ging hierbei so gut wie vollständig in Anhydrocarminsäure über. Die niedrige Temperatur, bei der in der Bromwasserstoffsäure diese Anhydroisierung stattfindet, ist bemerkenswert²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2080 [1898] und Hans Liebermann Inaug.-Diss. Berlin 1899, S. 31.

²⁾ Auch mit Thionylchlorid gibt Carminsäure ein ähnliches, schön hochrotes, wasser- und alkoholunlösliches Produkt, welches wir weiter untersuchen wollen.

Zu der eingangs erwähnten Abhandlung von Dimroth möchten wir bei dieser Gelegenheit noch Folgendes bemerken: Es ist in hohem Grade erfreulich, daß Dimroth im Carminazarin ein so willkommenes neues Spaltungsprodukt der Carminsäure aufgefunden hat, das zweifellos viel zur Aufklärung der noch dunklen Punkte in der Konstitution der Carminsäure beitragen wird. Besonders ist es auch zu begrüßen, daß das Carminazarin noch die Carboxylgruppe der Carminsäure enthält, welche zum ersten Male bei der Entdeckung der Cochenillesäure in die Erscheinung trat, und zu der Schlußfolgerung von der Anwesenheit von Carboxyl in der Carminsäure führte. Die Carboxylgruppe des Carminazarins dürfte, wie auch Dimroth annimmt, das Carboxyl der Carminsäure selbst sein. Da Carminazarin, wie wir uns durch Nacharbeiten überzeugt haben, eine sehr schöne und leicht darstellbare Verbindung ist¹⁾, wird ja seine vollständige Aufklärung durch Dimroth nicht lange auf sich warten lassen. Dabei wird sich vielleicht auch die Naphthalin-Grundlage des Carminazarins noch schärfer beweisen lassen, wenn auch schon jetzt als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann, daß dem Carminazarin die ihm zugeschriebene Konstitution zukommt. Wenn Dimroth meint, daß nun die Bisindon-Formel der Carminsäure fallen müsse, so halten wir dies für wohl möglich, aber noch nicht für ausgemacht. Die Bisindon-Formel ist übrigens von dem einen von uns niemals für sicher bewiesen angesehen worden, wie schon aus der Aufstellung einer zweiten möglichen Formel²⁾ hervorgeht, sondern nur als der damals den Tatsachen am besten angepaßte Konstitutionsausdruck für Carminsäure, und wir beabsichtigen auch keineswegs, uns darüber hinaus auf die Bisindon-Formel oder eine andere Formel festzulegen. Dagegen würde die zweite von dem einen von uns und Voswinkel vorgeschlagene Formel,

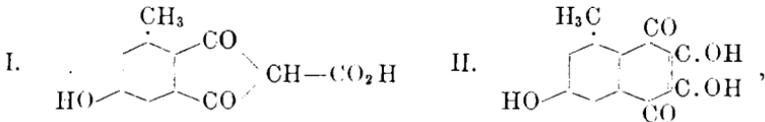


¹⁾ Die färberischen Eigenschaften des Carminazarins, welche Dimroth nicht angibt, haben wir feststellen zu dürfen geglaubt. Es verhält sich in diesen von der Carminsäure gänzlich verschieden. Es färbt die gewöhnlichen Beizen, namentlich Eisen, sehr kräftig an, aber die Eisenbeize grüngrau bis tief schwarz, die Torerdebeize gelblich olivenfarben, also in gänzlich anderen Farben als Carminsäure. Diese Färbungen des Carminazarins entsprechen sehr gut seiner Chinonnatur und der Brenzcatechin-Stellung zweier Hydroxyle.

²⁾ Diese Berichte **37**, 3344 [1904].

was Dimroth entgangen zu sein scheint, durch Zerfall der einen oder anderen Hälfte die Bildung eines Carminazariis der von Dimroth angenommenen Konstitution erklären. Diese zweite Formel von dem einen von uns und Voswinckel gewinnt daher durch die Arbeiten Dimroths eine erhöhte Wahrscheinlichkeit.

Aber auch wenn das Carminazarin sich ferner als Naphthalinderivat erweist, wäre auch die Bisindon-Formel dadurch noch nicht widerlegt. Dimroths erstes labiles Oxydationsprodukt, welches sich erst in das beständigere Carminazarin umwandelt, könnte wohl ein solches Indonderivat (I) — oder ein noch etwas komplizierteres — sein oder enthalten, das erst nachträglich in das Naphthalinderivat (II) »Carminazarin« überginge:



da ja auch sonst mehrfache Übergänge zwischen Indon- und Naphthalinderivaten vorkommen.

Die Indon-Formel des β -Brom-carmins scheint uns aber hiervon ganz unabhängig, zumal auch bei der geringen Ausbeute, in der diese Verbindung aus Carminsäure erhalten wird, und wir möchten für dieses wie für das α -Bromcarmin die bisherigen¹⁾ bewährten Indon-Formeln doch beibehalten.

Experimentelles.

Carminsäure-dimethyläther, $C_{22}H_{20}(CH_3)_2O_{13}$.

2 g Carminsäure, in 30 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst, wurden mit 5—6 g allmählich zugesetztem Dimethylsulfat am aufsteigenden Kühler einige Zeit gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten, tief violettroten Lösung fällt die Alkylverbindung als schön roter Niederschlag aus, der nach gutem Auswaschen mit Wasser aus einer Mischung gleicher Teile Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert wird.

0.1702 g Sbst.: 0.3452 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1690 g Sbst.: 0.1555 g AgJ (Zeiselsche Bestimmung).

$C_{24}H_{26}O_{13}$. Ber. C 55.17, H 4.98, CH_3 5.7.
Gef. » 55.32, » 5.52, » 5.8.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich und nur in kochendem Wasser etwas löslich (Unterschied von Carminsäure), löst sich in Alkali cochennillerot mit einem Stich ins violette, und

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1737 [1897].

färbt die gewöhnlichen Beizen ähnlich aber weniger stark als Carminsäure.

Carminsäure-pentamethyläther, $C_{22}H_{17}(CH_3)_5O_{13}$
und Carminsäure-hexamethyläther, $C_{22}H_{16}(CH_3)_6O_{13}$.

Diese beiden Verbindungen entstehen gleichzeitig, die letztere in weit überwiegender Menge, wenn man zu einem mit absolutem Äther eben angefeuchteten Gemisch von z. B. 6 g Carminsäure und 20 g Silberoxyd¹⁾ 30 g Jodmethyl zusetzt.

Der Ätherzusatz ist nötig, weil ohne ihn die Reaktion leicht zu heftig wird, die alsbald von selbst eintritt, und durch 2—3-stündiges Erwärmen am Kühler beendet wird. Nach Verjagen des Äthers und Jodmethyls extrahiert man den Rückstand mit heißem Benzol. Die rote Benzollösung wird mehrmals mit 1-proz. Natronlauge ausgeschüttelt, welche die pentamethylierte Verbindung aufnimmt, während die Hexamethylverbindung im Benzol verbleibt. Aus diesem wird sie durch Ligroin als gelbes Pulver ausgefällt. Die Pentamethylverbindung wird, nach dem Freimachen aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern, mit Benzol wieder ausgeschüttelt und durch Fällen mit Ligroin gewonnen. Die Ausbeute ist gut, an beiden Verbindungen zusammen etwa 75 % der theoretischen, von denen die Pentaverbindung etwa $\frac{1}{4}$ ausmacht.

Die Hexamethylverbindung ist ein nur schwach gefärbtes, gelbes Pulver, das in Wasser und in Alkalien unlöslich ist. In Benzol, Aceton, Eisessig und Alkohol löst es sich mit roter Farbe, wenig in Äther. Beizen färbt es nicht. Bei 90° beginnt es zu schmelzen.

0.1780 g Sbst.: 0.3771 g CO_2 , 0.0923 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 0.2938 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1759 g Sbst.: 0.4412 g AgJ (Zeiselsche Bestimmung).

$C_{22}H_{16}O_{13}$. Ber. C 58.13, H 5.88, CH_3 15.6.
Gef. » 57.78, 58.19, » 5.78, 6.80, » 16.0.

Die Pentamethylverbindung bildet ein orangefarbenes Pulver, das sich in Alkalien rotviolett löst, die Beizen aber nicht färbt.

0.1900 g Sbst.: 0.4003 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.2041 g Sbst.: 0.4299 g CO_2 , 0.1025 g H_2O . — 0.1707 g Sbst. (Methylbestimmung): 0.3270 g AgJ.

$C_{27}H_{32}O_{13}$. Ber. C 57.45, H 5.63, CH_3 13.3.
Gef. » 57.44, 57.42, » 5.73, 5.58, » 12.2.

In gleicher Weise haben wir die Carminsäure äthylirt, und J. Landau hatte sie schon propyliert. Man erhält ganz ähnliche Ver-

¹⁾ Das Verreiben von etwas größeren Mengen von Carminsäure mit Silberoxyd muß vorsichtig und nur in glatten Gefäßen geschehen, da sonst leicht Verpuffung eintritt.

bindungen. Unser Äthylprodukt stellt nach unseren Bestimmungen noch ein Gemisch der Tetra- und Pentaäthylverbindung dar; Landaus Propylverbindung ergab diesem den Gehalt von 4 Propylen. Mit wachsender Größe lassen sich die Alkyle hier, wie auch sonst oft, schwerer einführen.

Entalkylierung der Alkyl-carminsäuren. Selbst durch längeres Kochen mit Alkalien werden die Alkylcarminsäuren nicht oder nur sehr partiell entestert. Besser schienen sich die Halogenwasserstoffsäuren zu eignen. Penta- und Hexamethyläther lösen sich in kalter rauchender Salzsäure. Die Farbe der Lösung vertieft sich beim Erwärmen zu einem tiefen Braun. Man erhitzt im Einschmelzrohr mit der 15-fachen Menge rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 70°. Bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein. Auf Wasserzusatz fällt das Reaktionsprodukt in braunen Flocken aus. Ligroin fällt aus dieser Lösung den Farbstoff als schön rotes Pulver, welches den Tetramethyläther der Carminsäure darstellt.

0.1548 g Sbst.: 0.3261 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 0.3365 g AgJ. (Methylbestimmung).

C₂₂H₁₈(CH₃)₄O₁₃. Ber. C 56.73, H 5.45, CH₃ 10.91.
Gef. » 57.46, » 5.84, » 10.33.

In Natriumcarbonat löst sich die Verbindung carminrot, in freien Alkalien mit charakteristischer, rein kornblumenblauer Farbe. Die Beizen färbt sie ziemlich kräftig cochennille ähnlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst prächtig carminrot; die Lösung zeigt ein charakteristisches Spektrum.

Als ein vorzügliches Entalkylierungsmittel hat sich auch hier wieder die dazu schon mehrfach empfohlene¹⁾ Bromwasserstoffsäure bewährt²⁾. Penta- und Hexamethylcarminsäure lösen sich sehr leicht in Bromwasserstoff schon in der Kälte. Für 1 g der Methylverbindung verwendet man zweckmäßig 20 bis 25 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1.49 und erhitzt im Glycerinbade unter Umrühren, langsam steigend, solange die Schaumbildung von entweichendem Brommethyl anhält, bis gegen 90°. Wenn diese aufhört, ist der Abbau hauptsächlich bis zur Tetramethylstufe gelangt, was man daran erkennt, daß eine jetzt gezogene Probe sich in

¹⁾ Siehe auch Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden S. 1166 und 1179 und diese Berichte **41**, 322 [1908].

²⁾ Wir haben sie neuerdings noch mehrfach für verschiedene, schwer entalkylierbare Verbindungen benutzt. So geht Hydrocörunignon, mit seinem 15-fachen Gewicht Bromwasserstoff von 1.49 spez. Gew. 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, vollständig glatt in das bisher schwer erhältliche Hexoxy-diphenyl über, das dadurch leicht zugänglich wird und demnächst neu bearbeitet werden soll.

Alkali mit rein kornblumenblauer Farbe löst. Man läßt nun die Temperatur des Glycerinbades auf 95—100° steigen und erhält bei dieser Temperatur mehrere Stunden unter häufigem Probeziehen. Die aufeinander folgenden Proben lösen sich in verdünntem Alkali immer rötler violett bis fast carminrot. Unschöne Alkalifärbung ist das Zeichen von beginnender Verharzung und zu hoher Temperatur, vor denen man sich zu hüten hat. Durch Eingießen in Wasser wird die Substanz als braunes Pulver gefällt, das man abfiltriert und auf Ton trocknet. Seine Menge beträgt etwa drei Viertel der angewandten. (Die sauren Mutterlaugen geben nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade, mit wenig Wasser versetzt, nochmals etwas derselben Substanz als rotes Pulver, anscheinend enthalten sie auch etwas Carminsäure). Die auf Ton, dann in der Wärme getrocknete Substanz löst man in Alkohol, filtriert von wenig Harz, destilliert den Alkohol auf ein kleines Volumen ab und fällt mit Ligroin. Vollständig methyfrei erhält man das Produkt meist noch nicht, wir fanden, nach Zeisels Verfahren, darin noch im Minimum 1.9% CH₃. Dieser Betrag ist unbedeutend und erhöht auch die Zahlen der Kohlenwasserstoffbestimmung nur wenig.

Die Substanz ist, wie ihre Wasserunlöslichkeit und ihr Äußeres zeigt, keine Carminsäure mehr. Sie löst sich aber schön cochennille-rot in Alkali und färbt die Beizen cochennilleähnlich, ganz wie Anhydro-carminsäure. Diese ist sie auch nach ihrer Zusammensetzung:

0.1457 g Sbst.: 0.3185 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₁₀. Ber. C 60.00, H 3.63.

Gef. » 60.45, » 3.92.

Anhydro-carminsäure aus Carminsäure. Diese leichte Bildung der Anhydrocarminsäure aus offenbar in erster Linie abgespaltener Carminsäure veranlaßte uns, den Versuch der Umwandlung der Carminsäure mit Bromwasserstoff direkt auszuführen, unter Zurendelegung der obigen Versuchsbedingungen. Die erhaltene Substanz erwies sich in der Tat in allen Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit der vorigen identisch.

0.1813 g Sbst.: 0.4042 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₁₀. Ber. C 60.00, H 3.63.

Gef. » 60.80, 61.02, » 3.55, 3.63.

Tetramethyl-anhydrocarminsäure, C₂₂H₁₂(CH₃)₄O₁₀. Anhydrocarminsäure wurde durch mehrstündiges Kochen mit Silberoxyd und Jodmethyl am Rückflußkühler methyliert. Aus dem Reaktionsgemisch wurde es vom Silberoxyd und Silberjodid mit Benzol getrennt und die Benzollösung mit Ligroin gefällt. Das amorphe braunrote

Produkt war in Alkali unlöslich und färbte auch aus alkoholischer Lösung Beizen nicht. Die nach Zeisel gefundene Methoxylzahl entspricht 4 Methylen, welche in die Anhydrocarminsäure eingetreten sind.

0.1618 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.2500 g AgJ (Methoxylbestimmung).

C₂₂H₁₂(CH₃)₄O₁₀. Ber. C 62.90, H 4.84, CH₃ 12.2.

Gef. » 63.23, » 5.01, » 11.8.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

284. Wilhelm Wislicenus und Rudolf Grützner: Über die Kondensation von Alkylnitraten und Alkylnitriten mit Phenyl-essigester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

Vor längerer Zeit ist berichtet worden¹⁾, daß sich Phenyl-essigester und Äthylnitrat durch Natrium kondensieren lassen. Es ist aber nicht möglich gewesen, den Phenyl-nitroessigester in reinem Zustand zu erhalten. Vielmehr konnte der Eintritt der Kondensation nur daran erkannt werden, daß nach dem Kochen mit Natronlauge Phenyl-nitromethan nachzuweisen war. Nachdem im Kaliumäthylat ein gerade für die Synthesen mit Äthylnitrat geeigneteres Kondensationsmittel gefunden worden war²⁾, ist die Darstellung des Phenyl-nitroessigesters noch einmal versucht worden. Es hat sich dabei aber Folgendes ergeben: Läßt man Äthylnitrat und Phenylessigester in der früher benutzten alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung auf einander einwirken, so entsteht fast ausschließlich die Kaliumverbindung des Phenyl-nitromethans. Es muß sich also die Carboxylgruppe bei der Synthese abgespalten haben. In der Tat konnten reichliche Mengen Kohlensäureester gefunden werden. Er verrät sich in den Nebenprodukten der Reaktion durch seinen charakteristischen Geruch. Da es aber schwierig war, ihn von dem unveränderten Phenylessigester und Äthylnitrat durch Fraktionieren vollständig zu trennen, so wurden die Versuche mit dem höher siedenden *p*-Bromphenyl-essigester wiederholt. Hierbei konnte der Kohlensäureester in analysenreinem Zustand isoliert werden. Der ganze Vorgang ist also durch die Reaktionsgleichung:

¹⁾ W. Wislicenus, A. Endres, diese Berichte **35**, 1755 [1902].

²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 3334, 4123 [1908].