

526. W. Borsche: Über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im *p*- und *o*-Nitrophenyl-essigsäureäthylester.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1903.)

Im Anschluß an die vor einigen Monaten veröffentlichten Beobachtungen über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im 2,4-Dinitrophenyl-essigest¹⁾ habe ich, wie ich früher bereits kurz erwähnte, auch das diesbezügliche Verhalten des *p*- und *o*-Nitrophenyl-essigesters untersucht. Ich möchte heute etwas näher auf die bei dieser Gelegenheit gesammelten Erfahrungen eingehen.

A. Versuche mit *p*-Nitrophenyl-essigsäureäthylester.

Für die Darstellung der *p*-Nitrophenyl-essigsäure bediente ich mich der direkten Nitrierung der α -Toluylsäure, die unter den nachstehenden Bedingungen die gewünschte Verbindung in einer Ausbeute von 50—60 % der Theorie liefert.

100 g α -Toluylsäure werden in 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit Wasser langsam 100 ccm Schwefelsäure + 36 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) dazu gerührt. Am nächsten Tage wird die dunkelbraune Flüssigkeit auf 2 kg fein zerstoßenes Eis gegossen, abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert, aus dem sich die schwer lösliche *p*-Verbindung alsbald in den bekannten, langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 152° abscheidet, während die *o*-Nitrosäure und unangegriffenes Ausgangsmaterial in der Mutterlauge zurückbleiben.

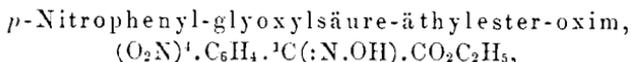
Aus der freien Säure erhält man durch mehrstündiges Erwärmen mit äthylalkoholischer Salzsäure leicht ihren prachtvoll kristallisierenden Äthylester; er siedet unter 20 mm Druck bei 196—197°.

In dem so gewonnenen Material versuchte ich zunächst ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch $H_3C_6.CO.$ resp. $(O_2N)_2C_6H_3.$ zu ersetzen, indem ich es in derselben Weise wie den 2,4-Dinitrophenylessigest^{er} mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid bzw. 2,4-Dinitro-brombenzol zusammenbrachte. Im ersten Falle wird nur Äthylbenzoat gebildet und der Nitroester unverändert zurück erhalten. Dinitrobrombenzol dagegen scheint im gewöhnlichen Sinne zu reagieren, wenigstens nimmt die dunkel rotbraune Lösung des *p*-Nitrophenyl-essigsäureäthylester-natriums nach Zusatz der Halogenverbindung alsbald eine tief blaue Farbe an, ganz ähnlich derjenigen, die bei der Kombination von Dinitrophenylessigest^{er} mit Dinitrobrombenzol auftritt. Das Produkt, das aus dieser blauen Lösung durch verdünnte

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1310 [1909].

Salpetersäure gefällt wird, ist aber leider ein braunes, nicht einheitliches Harz, für das ich bisher noch keine geeignete Reinigungsmethode habe ausfindig machen können.

Phenyldiazoniumchlorid wirkte sowohl in essigsaurer Lösung, wie auch in natronalkalischer nicht in nachweisbarem Umfang auf den Ester ein. Durch salpetrige Säure wird er jedoch recht glatt in



verwandelt:

20.9 g Ester werden unter gelindem Erwärmen in 250 ccm Alkohol gelöst, 30 ccm Isoamylnitrit und darauf eine Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol hinzugefügt. Dabei tritt eine merkliche Temperatursteigerung ein. Die Mischung, zunächst dunkelrot, wird fast schwarz, um sich dann allmählich wieder aufzuhellen. Wenn sie nach einigen Stunden ihr Aussehen nicht weiter verändert, säuert man mit verdünnter Salpetersäure an. Die Oximidoverbindung wird dadurch als hellgelber, krystallinischer Niederschlag gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet sie feine, bei 181—182° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen.

0.1672 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 752 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 11.74.

Übergießt man sie mit der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge und läßt sie bei Zimmertemperatur 1 Tag lang damit stehen, so werden sie verseift. Auf Zusatz verdünnter Salpetersäure scheidet sich *p*-Nitrophenyl-glyoxylsäure-oxim, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{N.OH}).\text{CO}_2\text{H}$, ab; es ist leicht löslich in heißem Wasser, krystallisiert daraus in farblosen Nadelchen und schmilzt bei 160—161° unter lebhaftem Aufschäumen, indem es Kohlendioxyd und Wasser verliert und sich in *p*-Nitro-benzonitril, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CN}$, verwandelt. Dasselbe findet statt, wenn man die wäßrige Lösung des Oxims einige Zeit im Sieden erhält; sie trübt sich dann nach wenigen Augenblicken, Kohlensäure entweicht, und das Nitrobenzonitril scheidet sich in schönen, gelblichen, bei 149° schmelzenden Krystallblättchen ab.

Analyse des *p*-Nitrophenyl-glyoxylsäure-oxims: 0.2338 g Sbst.: 0.3944 g CO_2 , 0.0622 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 45.69, H 2.88.

Gef. » 46.01, » 2.97.

Um schließlich auch noch die Reaktionsfähigkeit des *p*-Nitrophenyl-essigsäureäthylesters gegen Aldehyde zu ermitteln, erhitze ich 4.2 g davon mit 2.2 g Benzaldehyd und einigen Tropfen

Piperidin 1½ Stunden auf ca. 160°. Da das dabei resultierende Produkt, ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl, auch bei längerem Stehen mit Alkohol keine Neigung zeigte, Krystalle abzuscheiden, wurde es in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser verseift. Beim Eingießen in Eiswasser schied sich die rohe α -*p*-Nitrophenyl-zimtsäure, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CH:C(C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{).CO}_2\text{H}$, in bräunlichen Harzklumpen ab. Sie wurde durch Ammoniakwasser von den neutralen Beimengungen getrennt und nach dem Wiederausfällen wiederholt aus Essigsäure umkrystallisiert; die Säure bildete schließlich farblose Nadeln mit den von v. Walther und Wetzlich¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute daran war aber recht mäßig.

Sehr viel erfreulichere Resultate lieferte die Kondensation des *p*-Nitrophenyl-essigesters mit *p*-Nitro-benzaldehyd, die im übrigen unter denselben äußeren Bedingungen vorgenommen wurde. Bei der Digestion der erkalteten Schmelze mit warmem Alkohol wurde der Äthylester der α -*p*-Nitrophenyl-*p*-nitrozimtsäure, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH:C(C}_6\text{H}_4\text{.NO}_2\text{).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, als bräunlichgelbes Pulver erhalten. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol bildete er dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

0.1940 g Sbst.: 0.4222 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 59.62, H 4.12.

Gef. » 59.35, » 4.44.

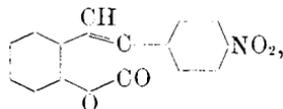
Durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure läßt sich daraus die freie α -*p*-Nitrophenyl-*p*-nitrozimtsäure gewinnen, die bei 264° unter Gasentwicklung schmilzt und sich aus ihrer Lösung in Essigester in gelblichen Krystallschuppen abscheidet.

0.1654 g Sbst.: 0.3500 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 57.30, H 3.21.

Gef. » 57.71, » 3.42.

Das Kondensationsprodukt aus *p*-Nitrophenylessigsäure und Salicylaldehyd, α -*p*-Nitrophenyl-cumarin,



ist ebenfalls schon von v. Walther und Wetzlich dargestellt worden, indem sie beide Komponenten im Einschmelzrohr mit einander 8 Stunden auf 220° erhitzen. Viel bequemer gelangt man zu dieser schönen Verbindung, wenn man eine Mischung von 4.2 g *p*-Nitrophenyl-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 181 [1900].

nylessigester und 2.5 g Salicylaldehyd auf dem Wasserbad verflüssigt, 4—5 Tropfen Piperidin hinzufügt und dann in ein auf etwa 150° vorgewärmtes Öl- oder Metallbad einbringt. Nach einigen Augenblicken erstarrt das Ganze, indem unter lebhaftem Aufkochen Alkohol entweicht, zu einem harten Krystallkuchen, da der Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenylcumarins (262°) weit über der Badtemperatur liegt. Für die Analyse wurde eine Kleinigkeit davon aus siedendem Eisessig umkrystallisiert, aus dem sich die Substanz beim Erkalten in prächtigen, gelben Nadeln abscheidet.

0.1920 g Sbst.: 0.4748 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

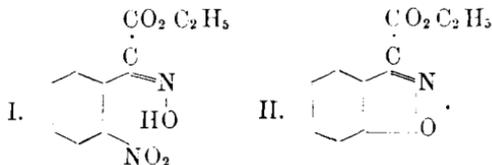
C₁₅H₉O₄N. Ber. C 67.39, H 3.40.

Gef. » 67.44, » 3.51.

B. Versuche mit *o*-Nitrophenyl-essigsäureäthylester.

o-Nitrophenylessigsäureäthylester läßt sich aus den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren der *p*-Nitrosäure gewinnen, indem man sie stark einengt, das beim Erkalten auskrystallisierende Säuregemisch verestert und dann wiederholt unter vermindertem Druck fraktioniert. Die bei 20 mm Druck um 200° übergehenden Fraktionen enthalten den gesuchten Ester. Sie erstarren beim Stehen größtenteils und können dann durch Abpressen und Umkrystallisieren leicht weiter gereinigt werden. Indessen ist das ganze Verfahren umständlich und nicht sehr ergiebig, und man bedient sich zur Bereitung größerer Quantitäten des Esters bzw. der ihm zugrunde liegenden Säure besser der vorzüglichen Methode von Reißert¹⁾.

Mit Phenyldiazoniumchlorid und mit 2.4-Dinitro-brombenzol konnte der auf die eine oder die andere Weise erhaltene *o*-Nitroester ebensowenig in Reaktion gebracht werden wie das *p*-Isomere. Mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat liefert er ausschließlich das Oxim des *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäureäthylesters [I]:



Benzisoxazol- α -carbonsäureäthylester [II], dessen Entstehung ich im Hinblick auf das Verhalten des 2.4-Dinitrophenylessigesters gegen nascierende salpetrige Säure²⁾ eigentlich erwartet hatte, ließ sich daneben nicht nachweisen.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1043 [1897]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1316 [1909].

o-Nitrophenyl-glyoxylsäureäthylester-oxim ist schon vor längerer Zeit von Gabriel, der es zuerst aus 4-Amido-2-nitrophenyl-essigsäureäthylester durch Erwärmen mit Äthylnitrit und alkoholischer Salzsäure, später durch Oximieren des *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäureäthylesters gewann, beschrieben worden¹⁾. Um es nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren zu bereiten, löst man 21 g *o*-Nitrophenyl-essigester in 210 ccm Alkohol, gibt 30 ccm Isoamylnitrit und 1 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol gelöst dazu und überläßt das Ganze sich selbst, bis die Umsetzung vollendet und die Flüssigkeit hellgelb geworden ist. Dann wird mit Salpetersäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Dabei scheidet sich der Oximidoester als gelbliche Krystallmasse ab; er wird von anhaftendem Amylalkohol durch Abpressen auf Ton befreit und bildet nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 153°.

0.1810 g Sbst.: 0.3356 g CO₂, 0.0714 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₅N₂. Ber. C 50.39, H 4.23.

Gef. » 50.57, » 4.41.

Beim Stehen mit der zehnfachen Menge 10-prozentiger Natronlauge wird er zum Natriumsalz des von V. Meyer bereits flüchtig erwähnten *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure-oxims²⁾ verseift. Dieses muß seiner Wasserlöslichkeit wegen der angesäuerten Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen und, da es sich in der Wärme unter Verlust von Kohlensäure und Wasser leicht in *o*-Nitrobenzonnitril verwandelt, mit einiger Vorsicht umkrystallisiert werden. Aus verdünntem Alkohol bekommt man es in derben, bräunlich gelben Krystallen, die bei 87—88° schmelzen und ihrer Zusammensetzung nach auch nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator noch 1 Mol. Wasser zurückhalten:

0.1944 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₈H₆O₅N₂ + H₂O. Ber. C 42.08, H 3.54.

Gef. » 41.92, » 4.05.

Gegen Aldehyde endlich erwies sich *o*-Nitrophenylessigester merkwürdig indifferent: unter denselben Bedingungen, unter denen der *p*-nitrierte Ester glatt mit *p*-Nitrobenzaldehyd reagiert hatte, wurden mit ihm nur Spuren eines Kondensationsprodukts erhalten. Mit Salicylaldehyd vereinigte er sich zwar, aber doch erheblich langsamer und unvollständiger als das Isomere; das entstandene α -*o*-Nitrophenyl-cumarin [III] blieb beim Aufkochen der auch nach dem

¹⁾ Diese Berichte **14**, 826 [1881]; **16**, 520 [1883].

²⁾ Diese Berichte **26**, 1252 [1893].

Erkalten noch zähflüssigen Schmelze mit Alkohol als hellgelbes Krystallpulver zurück; es begann von 160° an zusammenzusintern und war erst bei 215° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, ergab aber bei der Analyse trotzdem auf die Formel $C_{15}H_9O_4N$ stimmende Werte:

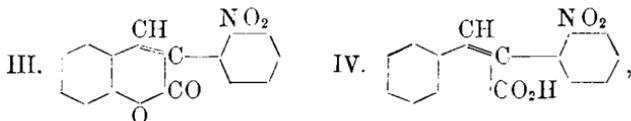
0.2498 g Sbst.: 0.6162 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_{15}H_9O_4N$. Ber. C 67.39, H 3.40.

Gef. » 67.27, » 3.45.

Ich habe diese im Vergleich zum Verhalten des *p*-Nitrophenyl-essigesters immerhin auffälligen Beobachtungen noch etwas weiter verfolgt, indem ich auch die *o*-Nitrophenyl-essigsäure selbst mit Aldehyden zu kondensieren versuchte, und zwar zunächst, indem ich sie mit einem kleinen Überschuß von Anisaldehyd im Einschmelzrohr einige Stunden auf ca. 220° erhitze. Nach dieser Zeit war im Rohr ein ziemlicher Druck vorhanden; sein Inhalt bestand aus einem mit Krystallnadeln durchsetzten Öl. Als ich ihn der Destillation mit Wasserdampf unterwarf, ging ein Gemisch von Anisaldehyd und *o*-Nitro-toluol über, im Kolben blieb nur etwas dunkles Harz und eine Kleinigkeit Anissäure zurück. Die *o*-Nitrophenyl-essigsäure war also in Kohlensäure und *o*-Nitrotoluol zerfallen, ohne mit dem Aldehyd zu reagieren. Die Kondensation läßt sich jedoch erzwingen, wenn man die Säure der Perkinschen Reaktion unterwirft; sie liefert freilich auch dann ein recht wenig befriedigendes Resultat:

10 g *o*-nitrophenylessigsäures Natrium, fein gepulvert und gut getrocknet, wurden mit 10 g Benzaldehyd und 15 g Acetanhydrid 8 Stunden auf 150° erhitzt, dann mit Wasserdampf behandelt und der nicht flüchtige Anteil mit warmem Ammoniakwasser extrahiert. Dabei blieb viel dunkelbraunes Harz ungelöst zurück. Die ammoniakalische Lösung wurde einige Stunden mit Tierkohle digeriert, filtriert, angesäuert und das daraufhin ausfallende Gemisch von *o*-Nitrophenyl-essigsäure und ihrer Benzalverbindung wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Erstere bleibt dabei wegen ihrer größeren Löslichkeit in den Mutterlaugen zurück, und man erhält ziemlich bald reine α -*o*-Nitrophenyl-zimtsäure [IV],



in glänzenden, hellgelben Nadeln vom Schmp. 193°.

0.1800 g Sbst.: 0.4428 g CO_2 , 0.0736 g H_2O .

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.89, H 4.12.

Gef. » 67.09, » 4.38.

Es scheint nach alledem, als ob in der *o*-Nitrophenylessigsäure und ihren Estern die Raumerfüllung der *o*-ständigen Nitrogruppe ihrem aktivierenden Einfluß auf die Methylengruppe in vielen Fällen entgegenarbeitet und ihn nicht zu voller Entfaltung kommen läßt.

527. G. Schultz:

Über einige Bestandteile des Steinkohlenteers.

(Zweite Mitteilung: Pseudocumol.)

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Unter dem Namen Solventnaphtha kommen Steinkohlenteerpräparate in den Handel, welche nach den landläufigen Annahmen aus Gemischen von Toluol (wenig), Äthylbenzol, Xylol (Hauptbestandteil), Mesitylen, Pseudocumol und Hemellithol bestehen. Gewöhnlich werden zwei Marken: I und II verkauft; von Solventnaphtha I sollen 90% bis 160°, von Solventnaphtha II 90% bis 175° destillieren. Beide Produkte, welche frei von Basen und Phenolen und mit Schwefelsäure gut gewaschen sein sollen, dienen in chemischen Wäschereien, Lack- und Linoleum-Fabriken¹⁾ und werden auch viel zur Extraktion von Parfums aus Blüten verwendet.

Mit den höher siedenden Anteilen der Solventnaphtha, welche man auch als Cumol oder Steinkohlenteercumol bezeichnet, hat sich besonders O. Jacobsen²⁾ beschäftigt. Es gelang ihm, aus 10 kg eines bei 140–180° destillierenden, etwa der heutigen Solventnaphtha II entsprechenden Teeröls durch sorgfältige Reinigung und Fraktionierung schließlich 540 ccm = 473 g eines bei 160–168° siedenden Präparates (Teercumol) zu erhalten, aus welchem er durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure neben größeren Mengen eines der Fettreihe angehörnden Kohlenwasserstoffes (Decan) 152 g umkristallisierte Pseudocumol-sulfosäure und 140 g Bariumsalz einer Sulfosäure, welche wesentlich Mesitylen-sulfosäure war, erhielt.

Man sieht schon aus diesen Angaben, daß in der bei 160–168° siedenden Fraktion, neben Decan (Sdp. 170–171°), Pseudocumol (Sdp. 170°) und Mesitylen (Sdp. 164.5°), noch größere Mengen von anderen Kohlenwasserstoffen, welche leicht in Sulfosäuren übergehen, vorhanden sein müssen, da den 152 g Pseudocumolsulfosäure etwa nur

¹⁾ M. Weger, Zeit.-chr. für angew. Chem. **22**, 341 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. **184**, 199.