

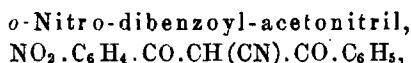
188. S. Gabriel und Wilh. Gerhard:
Derivate einiger *o*-Nitro-ketone (II.).

[Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. Mai 1921.)

Das eigenartige Verhalten des *o*-Nitrobenzoyl-acetons bei der Reduktion¹⁾ veranlaßte uns, das *o*-Nitrobenzoyl-acetophenon (*o*-Nitro-dibenzoylmethan), $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, nach gleicher Richtung zu prüfen.

Zur Gewinnung dieses noch unbekanntes Diketons wurde zunächst



in der Weise bereitet, daß man 8.4 g ω -Cyan-acetophenon in 35 ccm Benzol mit 1.3 g Natriumpulver über Nacht stehen ließ, und den entstandenen gelben Brei des Natriumsalzes unter Kühlung und Schütteln mit einer Lösung von 16.5 g *o*-Nitro-benzoylchlorid²⁾ in 45 ccm Benzol versetzte. Das flüssige Gemisch erstarrt über Nacht zu einem Brei, den man mit viel Wasser schüttelt; vom Benzol abgelassen, gibt die Wasserschicht mit Salzsäure ein bald erstarrendes Öl (6.5 g), das, in 70 ccm heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten schwach gelbliche, oblonge Tafeln vom Schmp. 123.5—124° liefert, mit Eisenchlorid sich kirschrot färbt und den oben genannten Körper darstellt:

0.1191 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1151 g Sbst.: 9.45 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₆H₁₀N₂O₄. Ber. C 65.31, H 3.40, N 9.53.

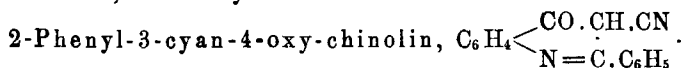
Gef. > 65.63, > 3.46, > 9.50.

Versuche, aus dem Nitril durch Kochen mit verdünnter oder Erhitzen mit stärkerer Schwefelsäure (140°) eine Abspaltung des Cyanrestes zu erzielen, waren erfolglos. Es wurde deshalb direkt reduziert, und zwar (2 g) durch halbstündiges Kochen mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor. Der entstandene Brei wurde nach dem Erkalten abgesogen, mit verd. Kalilauge erwärmt, die Lösung vom Phosphor heiß abfiltriert und mit verd. heißer Essigsäure versetzt. Es fiel eine weiße, krystallinische Masse aus, die bis

¹⁾ B. 54, 1067 [1921]. Der dort (S. 1073) bestimmte Krystallwasser-Gehalt des 4-Chlor-chinaldins ist, wie mir die HHrn. G. Heller und E. Besthorn freundlichst mitteilen, von ihnen bereits früher (B. 41, 2697 [1908] resp. 53, 1025 [1920]) beobachtet worden. G.

²⁾ Das Chlorid schmilzt bei 23.5°.

287° noch nicht schmilzt, sich schwer selbst in heißem Eisessig, leicht in Alkali löst; der Analyse nach ist sie



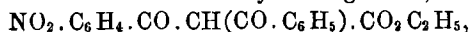
0.1216 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 12.3 ccm N (14.5°, 767 mm).

C₁₆H₁₀N₂O. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.39.

Gef. » 78.32, » 4.18, » 11.28.

Somit ist der Sauerstoff der Nitrogruppe völlig eliminiert worden.

o-Nitro-dibenzoyl-essigester,



wird unter Anlehnung an die Vorschrift von Perkin und Nedham¹⁾ zur Bereitung von *o*-Nitrobenzoyl-acetessigester gewonnen, indem man die Hälfte einer Lösung von 2.75 g Natrium in 45 ccm absol. Alkohol mit 12 g Benzoyl-essigester versetzt, dann unter Eiskühlung 2.7 g *o*-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 7.5 g Benzol, zutropft, nach $\frac{1}{3}$ Stde. $\frac{1}{4}$ der Äthylatlösung und 1.35 g des Chlorids in 3.5 ccm Benzol, nach einer weiteren $\frac{1}{3}$ Stde. den Rest des Äthylats und wieder 1.35 g Chlorid in 3.5 g Benzol hinzufügt und das Ganze über Nacht stehen läßt. Dann schüttelt man mit viel Wasser, leitet zur Ausfällung unveränderten Esters Kohlensäure ein, trennt die wäßrige Schicht vom Benzol und versetzt sie mit Salzsäure. Das ausfallende, bald erstarrende Öl gibt, mit 25 ccm Alkohol gelöst, flache, quadratische Prismen (4.3 g) vom Schmp. 87.5—88°, die sich in Alkohol mit Eisenchlorid bordeauxrot färben. Sie sind der oben genannte Ester.

0.1370 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 5 ccm N (17°, 779 mm).

C₁₈H₁₅NO₆. Ber. C 63.34, H 4.40, N 4.11.

Gef. » 63.80, » 4.47, » 4.35.

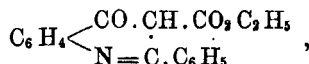
Reduktion mit Zinnchlorür: Man schüttet eine Lösung von 4 g Ester in 10 ccm Eisessig zu 9.0 g kryst. Zinnchlorür in 20 ccm rauchender Salzsäure und erhitzt die Mischung 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad. Über Nacht hat sich ein Krystallpulver (4.5 g) abgeschieden. Es wird abgesaugt, dann mit verd. Kalilauge gelöst, von Trübung durch Schütteln mit Tierkohle befreit und nun heiß mit Salmiak und Ammoniak versetzt; es fällt ein zartes, krystallinisches Pulver, das, aus Eisessig umkrystallisiert, zwischen 254—255° unter Gasentwicklung schmilzt. Die Substanz enthielt Spuren, ca. 1.59 %, von Zinn. Unter Berücksichtigung desselben ergaben die Analysen:

¹⁾ Soc. 85, 151.

0.1243 g Sbst.: 0.3312 g CO₂, 0.0551 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 5.2 ccm N (16.5°, 758 mm).

C₁₈H₁₅NO₃. Ber. C 73.72, H 5.13, N 4.78.
Gef. » 73.86, » 5.04, » 5.13,

d. i. 2-Phenyl-3-carboxäthyl-4-oxy-chinolin,



das aus dem Ester durch Reduktion der Nitrogruppe zum Aminrest und Wasseraustritt entstanden ist. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird es in CO₂, Jodäthyl und 2-Phenyl-4-oxy-chinolin (Schmp. 253°) gespalten.

Aus dem *o*-Nitro-dibenzoyl-essigester (3 g) erhält man durch 5-stündiges Kochen mit je 3 ccm englischer Schwefelsäure und Wasser das gewünschte

o-Nitro-dibenzoyl-methan, NO₂·C₆H₄·CO·CH₂·CO·C₆H₅,

als bald erstarrendes Öl, das, in heißem Alkohol gelöst, beim Erkalten in schief abgeschnittenen Nadeln vom Schmp. 116° anschießt und mit alkoholischem Eisenchlorid sich rot färbt.

0.1303 g Sbst.: 0.3205 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1317 g Sbst.: 6 ccm N (14.5°, 771 mm).

C₁₅H₁₁NO₄. Ber. C 66.91, H 4.10, N 5.20.
Gef. » 67.08, » 4.06, » 5.46.

Reduktion des Diketons.

1. *Mit Jodwasserstoffsäure*: Man kocht 2 g Diketon, 2 g roten Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten das Ungelöste ab, löst es in verd. warmer Kalilauge, und versetzt die von Phosphor filtrierte Lösung heiß und verdünnt mit Salmiak und Ammoniak, wobei eine Fällung (A) entsteht, von der man abfiltriert (B). A besteht der Analyse zufolge aus dem bekannten 2-Phenyl-4-oxy-chinolin. Aus dem Filtrat B fällt Essigsäure einen beim Erwärmen gelblichen Niederschlag, der aus viel Alkohol beim Einengen in anscheinend quadratischen, hellgelben Tafeln anschießt und gegen 243—244° zu schmelzen beginnt, ohne völlig klar zu werden. Er ist offenbar mit dem im Folgenden beschriebenen Körper identisch.

2. *Mit Zinnchlorür*: 10 g Diketon in 50 ccm warmem Eisessig werden allmählich zu einer Lösung von 25 g Zinnchlorür in 50 ccm rauchender Salzsäure gegeben, wobei die Mischung milchig trübe, dann rötlich und unter freiwilliger Erwärmung zuweilen klar wird;

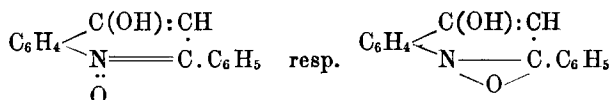
bald scheidet sich ein Krystallbrei ab, den man am nächsten Tage absaugt (14 g). Letzterer löst sich in warmer verdünnter Kalilauge, wobei geringe Menge bläulichen Schlamms verbleibt. Die filtrierte Lösung versetzt man heiß mit festem Salmiak und Ammoniak; es fällt ein gelblicher Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Ammoniak größtenteils wieder löst, und vom Rückstand (A) abfiltriert wird. Aus dem Filtrat fällt Essigsäure ein grünlichgelbes Krystallpulver B (5.6 g). A erweist sich als 2-Phenyl-4-oxy-chinolin (s. o.).

Körper B schießt, in sehr viel kochendem Alkohol gelöst, beim Einengen und Erkalten in gelblichen Krystallen an, die bei 249.5° zu einer trüben Masse schmelzen. Sie haben der Analyse zufolge:

0.1278 g Sbst.: 0.3569 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 5.6 ccm N (18.5°, 766 mm).

C₁₅H₁₁NO₂. Ber. C 75.97, H 4.64, N 5.91,
Gef. » 76.14, » 4.38, » 5.87,

die Formel C₁₅H₁₁NO₂, enthalten mithin ein Atom Sauerstoff mehr als das Phenyl-oxy-chinolin C₁₅H₁₁NO, sind also analog dem früher¹⁾ beschriebenen Oxy-chinaldin-oxyd als



4-Oxy-2-phenyl-chinolin-oxyd zu formulieren.

Der Körper löst sich schwer in siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, leicht in fixem Alkali mit gelber Farbe und wird daraus durch Salmiak teilweise gefällt.

In verd. heißer Salzsäure löst er sich; durch mehr Salzsäure erstarrt die Lösung zu einer farblosen Gallerte des Chlorhydrats C₁₅H₁₁NO₂.HCl, das aus zarten verfilzten Nadelchen besteht und durch Wasser teilweise gespalten wird.

0.1554 g Sbst. (lufttr.): 0.0828 g AgCl.

C₁₅H₁₁NO₂.Cl. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 13.17.

Auch das Nitrat ist schwer löslich.

In Eisessiglösung mit etwas Salpetersäure gelinde erwärmt, gibt die Base eine orangerote Färbung. Als Nitrat (1.5 g) mit Essigsäureanhydrid (6 ccm) verrieben, liefert die Base eine orangerote Lösung, die, wenn man nicht kühlt, heftig aufschäumt unter Entwicklung nitrosen Gase. Aus der kalt gehaltenen Lösung fällt ein gelbliches Pulver 0.6 g aus; letzteres löst sich in viel kochendem Alkohol und

¹⁾ B. 54, 1073 [1920].

scheidet sich beim Einengen und Erkalten in schwach gelblichen, schief abgeschnittenen Nadelchen aus, schmilzt bei 246—247° und gibt mit fixem Alkali ein im Überschuß schwerlösliches, gelbes Alkalisalz.

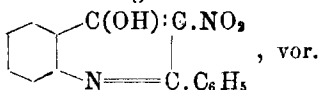
Die Analyse zeigt, daß die Substanz nicht lediglich durch Nitrierung des Ausgangsmaterials $C_{15}H_{11}NO_2$ entstanden, sondern daß gleichzeitig mit der Nitrierung Abspaltung eines Atoms Sauerstoff stattgefunden hat.

0.1253 g Sbst.: 0.3120 g CO_2 , 0.0388 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 10.5 ccm N (10.5°, 753 mm).

$C_{15}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.58.

Gef. » 67.92, » 3.40, » 10.16.

Es liegt also ein Nitro-phenyl-oxy-chinolin, vermutlich



Darstellung und Verhalten des m- und p-Nitro-benzoyl-acetons.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß bei der Reduktion des *o*-Nitro-benzoyl-acetons mittels Zinnchlorürs der Sauerstoff der Nitrogruppe nur zur Hälfte entfernt wird, wurden die isomeren *m*- und *p*-Nitroverbindungen auf ihr Verhalten untersucht: Dabei ergab sich, daß letztere lediglich in die Aminverbindungen übergehen, woraus ersichtlich, daß die *o*-Position einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt.

m-Nitro-benzoyl-aceton, $m\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Man kocht 10 g *m*-Nitrobenzoyl-acetessigester¹⁾ mit 40 ccm Wasser und 10 ccm englischer Schwefelsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler und versetzt das dabei entstandene Öl mit starker Kalilauge; der gelbe Krystallbrei des Kaliumsalzes wird abgesogen, mit Wasser und etwas Kali geschüttelt, die wäßrige Lösung filtriert und mit Salmiak versetzt: es fällt als krystallinisch erstarrende Emulsion das gewünschte Diketon, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 114—115° anschießt (1.3 g).

0.1282 g Sbst.: 0.2708 g CO_2 , 0.0482 g H_2O . — 0.1218 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{10}H_9NO_4$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 57.61, » 4.21, » 6.63.

1.5 g Diketon geben, mit 6 g Zinnchlorür und 12 ccm rauchender Salzsäure erwärmt, eine Lösung; sie erstarrt bald zu einem Brei

¹⁾ C. Bülow und E. Hailer, B. 35, 932 [1902].

gelblicher, flacher Nadeln (1.4 g). Sie werden abgesogen, in stark verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff entzint und dann mit Natriumacetat versetzt: es fällt in schwachgelblichen Krystall-schuppen *m*-Amino-benzoyl-aceton, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

0.0859 g Sbst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0458 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 67.79, H 6.21.

Gef. » 68.10, » 6.01.

Der Körper schmilzt bei 66—67°, ist leicht in Äther, Alkohol und Essigester, schwerer in Benzol, noch weniger in Ligroin löslich und wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

p-Nitro-benzoyl-aceton wurde analog der *m*-Verbindung aus dem *p*-Nitro-benzoyl-acetessigester¹⁾ gewonnen. Nadeln, die bei 98° erweichen und bei 102° klar geschmolzen sind; färbt sich in Alkohol wie die *o*- und *p*-Verbindung mit Eisenchlorid dunkelrot:

0.1308 g Sbst.: 0.2782 g CO_2 , 0.0500 g H_2O . — 0.1252 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 761.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 57.97, H 4.35, N 6.76.

Gef. » 58.01, » 4.28, » 6.73.

Es gibt, wie die *m*-Verbindung mit Zinnchlorür wie oben reduziert und weiter behandelt, das *p*-Amino-benzoyl-aceton, das aus Benzol in citronengelben, wetzsteinähnlichen Krystallen anschießt und bei 94—95° schmilzt:

0.1081 g Sbst.: 0.2698 g CO_2 , 0.0579 g H_2O . — 0.1150 g Sbst.: 8.1 ccm N (14.5°, 754 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.91.

Gef. » 68.08, » 5.99, » 8.23.

189. Wilhelm Traube und Emil Reubke: Über das Gleichgewicht: Fluorwasserstoff— Schwefelsäure— Fluorsulfonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berkn.]

(Eingegangen am 8. Juni 1921.)

In einer früheren Arbeit²⁾ war über die unerwartet große Beständigkeit berichtet worden, die die Salze, insbesondere die Alkalisalze, der Fluorsulfonsäure, HSO_3F , in wäßriger Lösung zeigen. Weiterhin³⁾ war festgestellt worden, daß die freie Fluorsulfonsäure, wenn sie auch ähnlich der Chlorsulfonsäure mit Wasser unter sehr starker Wärmeentwicklung reagiert, bei dieser Reaktion

¹⁾ ebenda, 930.

²⁾ W. Traube, B. 46, 2525 [1913].

³⁾ W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, B. 52, 1272 [1919].