

Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters;

von

Paul C. Freer.

In einer neulich erschienenen Abhandlung von J. U. Nef¹⁾ vertritt dieser Forscher auf Grund reichlicher experimenteller Thatsachen die Ansicht, dass Acetessigester, sowohl als freie Substanz wie in seinen metallischen Verbindungen, sich als β -Hydroxycrotonsäureester verhalte. Seit dieser Zeit hat von Pechmann²⁾ nachgewiesen, dass Formylacetessigester als β -Oxyacrylsäureester zu betrachten sei und schliesst auf Grund des abweichenden Verhaltens des Acetessigesters gegen Acetylchlorid, Benzoylchlorid u. s. w., dass letzterer Substanz die Ketonformel zu ertheilen sei. In dem letzten Hefte der Berichte³⁾ tritt auch L. Claisen Nef's Ansicht entschieden entgegen. Ich würde kaum wagen, die stark angeschwollene Literatur dieses Gegenstandes zu vermehren, hätte ich nicht, wie ich glaube, einige Thatsachen mitzuthemen, welche, meiner Meinung nach, mit einigen Schlüssen in Nef's Abhandlung entschieden in Widerspruch stehen. Auf S. 58 macht der genannte Forscher die Behauptung: „Findet bei dieser Reaction (zwischen Natracetessigester und Säurechlorid, resp. Alkylhaloid) ein directer Austausch des Natriums gegen Brom, resp. Alkyl statt, so muss die entsprechende Reaction noch viel energischer vor sich gehen bei Salzen der Schwermetalle, wie Kupfer-, Blei- oder Quecksilberacetessigester.“ Und der Verfasser kommt zu dem Schlusse, dass wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Einwirkung von Natracetessigester auf Alkylhaloide, Brom und Säurechloride sich vollzieht, während Kupfer- und Bleiacetessigester erst bei 130° in Gegenwart eines Lösungsmittels reagiren, eine Addition der genannten Reagentien zu Natracetessigester zuerst statt findet, dass erst nachher, durch Abspaltung von Brom-, resp. Jodwasser-

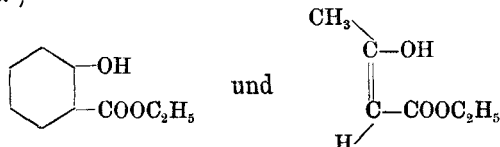
¹⁾ Ann. Chem. 266, 52.

²⁾ Ber. 25, 1044.

³⁾ Das. S. 1760.

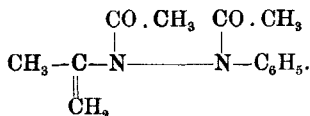
stoffsäure, die Reaction unter Bildung von substituirten Acetessigestern sich vollendet.

Um nun festzustellen, ob diese Behauptung wirklich den Thatsachen entspricht, habe ich das Verhalten von Natriumsalicylsäureester, welcher doch, mit Zugrundelegung der Hydroxyformel für Acetessigester, letzterem ähnlich constituirt ist, untersucht.¹⁾



Bei Natriumsalicylsäureester tritt nun keine Addition ein, und trotzdem reagirt diese Substanz leicht und in der Kälte mit Benzoylchlorid und beim gelinden Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl, resp. -äthyl; in allen Fällen ist das substituierende Radical mit Sauerstoff verbunden, denn es wird leicht durch Verseifung wieder abgespalten.

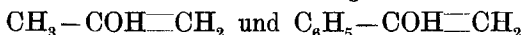
Eine der Hauptstützen seiner Anschauung findet Nef in der Bildung von β -Phenylhydrazocrotonsäureester bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester. Der Beweis für die Hydrazoformel dieses Körpers soll darin liegen, dass er sich leicht mittelst Quecksilberoxyds zu β -Phenylazocrotonsäureester oxydiren lässt und dass er durch Einwirkung von Acetylchlorid in einen Körper von der folgenden Constitution übergehen soll:



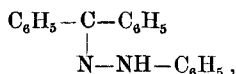
Beim Studium der Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester vollziehen, habe ich aber gefunden, dass sich, neben Phenylmethylpyrazolon, ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 36° bildet; dieser Körper reagirt nun leicht mit Jodmethyl und liefert einen dicken Syrup, welcher leicht in Wasser löslich

¹⁾ In seiner soeben erschienenen Abhandlung hat Claisen ebenfalls auf diese Aehnlichkeit hingewiesen; meine Arbeit war aber vollendet, ehe diese Mittheilung mir zu Händen gekommen ist.

ist. Aus dieser Thatsache folgt, dass wenigstens eins der Wasserstoffatome, welche mit Stickstoff im Phenylhydrazin verbunden sind, sich noch in dem neuen Körper befindet. Nun ist aber mein bei 36° schmelzender Körper identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf β -Phenylhydrazocrotonsäureester und kann letzteres daher unmöglich die von Nef ihm gegebene Formel besitzen. Neben diesem bei 36° schmelzenden Körper bildet sich ebenfalls Phenylmethylpyrazolon, welches Nef in seiner Abhandlung nicht hervorhebt. Ich zweifle aber trotzdem nicht, dass der Phenylhydrazinacetessigester wirklich β -Phenylhydrazocrotonsäureester ist, denn die Phenylhydrazinderivate von Aceton und Acetophenon, welche letzteren Substanzen möglicherweise die Formeln



zukommen können, sind äusserst unbeständig, oxydiren sich leicht an der Luft und werden von Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzaldehyd u. s. w. zerlegt; falls das angewandte Reagens Benzoylchlorid ist, bildet sich salzsaures Phenylhydrazin, resp. Dibenzoylphenylhydrazin; dem gegenüber aber ist das Hydrazon von Benzophenon, welchem die Formel

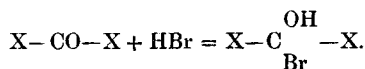


zukommt, auffallend beständig¹⁾, und wird nicht durch Benzoylchlorid zerlegt. Die Bildung von β -Hydrazocrotonsäureester aus Acetessigester und Phenylhydrazin ist aber ebenfalls mit Zugrundelegung der Ketonformel zu erklären.

Falls Acetessigester wirklich β -Hydroxycrotonsäureester ist, so sollte er doch leicht Bromwasserstoff addiren, um ein ziemlich beständiges Produkt zu liefern, denn die Aconitsäure, welche eine Carboxyl- statt Hydroxylgruppe in der β -Stellung enthält, reagirt mit Bromwasserstoffsäure, um Bromtricarballylsäure zu bilden. Wird nun Acetessigester in absolut ätherischer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt, so tritt Zersetzung,

¹⁾ Das Phenylhydrazid von Aceton wird leicht durch Quecksilberoxyd zu einem dunkelrothen Oel oxydirt; bis jetzt ist es aber nicht gelungen, daraus einen reinen Azokörper zu isoliren, das Hydrazon von Benzophenon wird nur langsam von Quecksilberoxyd angegriffen. Ich werde diesbezügliche Untersuchungen fortsetzen.

unter Bildung von Carbacetessigester, ein, auch wenn die Lösung mittelst einer Kältemischung abgekühlt ist. Andere Resultate erzielt man aber, wenn man Acetessigester mit genau der berechneten Quantität von trockenem Bromwasserstoff behandelt, es bildet sich ein schweres, bromhaltiges Oel, welches nicht nach wiederholtem Schütteln mit Eiswasser seinen Bromwasserstoff verliert. Das Produkt enthält nach fünf- bis sechsmaligem Waschen mit reinem Eiswasser immer noch 10⁰/₀—13⁰/₀ von Brom; das letztere wird aber vollständig durch Extraction mit alkoholischem Kali entfernt, bei welcher Operation unveränderter Acetessigester regenerirt wird. Das Bromwasserstoffsäure-Additionsprodukt, wenn solches wirklich vorliegt, ist daher äusserst unbeständig, es zersetzt sich schon beim Stehen, indem sich die gewöhnlichen Zersetzungsprodukte des Acetessigesters bilden; wird es mit Zinkäthyl behandelt, so entsteht, ausser einigen hochsiedenden Substanzen, nur reiner Acetessigester. Aus diesen Thatsachen schliesse ich, dass die Substanz kein eigentliches Additionsprodukt ist, in welchem Wasserstoff zu einem Kohlenstoffatom und Brom zu einem anderen sich addirt hat. Hat Acetessigester die Ketonformel, so ist es denkbar, dass sich die Einwirkung von Bromwasserstoff in folgender Weise vollzieht:



Solch ein Körper würde aber Bromwasserstoffsäure mit der grössten Leichtigkeit abspalten.

Eine Thatsache, welche öfters gegen die Hydroxylformel von Acetessigester hervorgehoben wurde, ist die, dass letztere Substanz nicht mit Acetylchlorid reagirt. Es war nun von Interesse zu erfahren, ob Salicylsäureester sich anders verhält.

Ich habe nun gefunden, dass Salicylsäureester ziemlich, wenn nicht auffallend, leicht mit Acetylchlorid reagirt. Bis jetzt hat keiner der Vertheidiger der Hydroxylformel einen Grund für die Thatsache, dass Acetessigester nicht mit Acetylchlorid reagirt, vorgebracht, meiner Meinung nach sollte er jedenfalls ebenso leicht als Salicylsäureester ein Acetylderivat liefern.

Experimenteller Theil.

Natriumsalicylsäureester. Wird Salicylsäureester mit metallischem Natrium behandelt, so tritt Reaction sofort ein, indem der Ester bald zu einer festen Masse erstarrt.¹⁾ Bessere Resultate erzielt man, wenn man Salicylsäureester mit dem vier- bis fünffachen Volum von trockenem Toluol verdünnt und dann etwas weniger als die berechnete Quantität von gepulvertem Natrium zusetzt. Die kleinen Kügelchen des Metalls werden aber trotzdem bald von einer schützenden Decke von Natriumsalicylsäureester bedeckt, welche letzterer selbst durch heftiges Schütteln nicht zu entfernen ist, sodass es sich empfiehlt, behufs Reinigung des Produktes, die Masse noch vor der Vollendung der Reaction zu filtriren, auf Thontellern zu trocknen und dann von noch unverändertem Natrium mittelst eines feinen Siebes zu trennen. Wird Salicylsäureester mit dem fünffachen Volum von trockenem Aether verdünnt und dann mit ziemlich concentrirter Natronlauge geschüttelt, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit zu einer asbestähnlichen Substanz, welche nach dem Trocknen in ein krystallinisches Pulver zerfällt. Letztere ist die bequemste Methode, um Natriumsalicylsäureester darzustellen. Dieser ist ein weisses Pulver, welches an der Luft, wegen Aufnahme von Feuchtigkeit, den Geruch nach Salicylsäureester annimmt, denn die Substanz wird schon durch Lösen in Wasser theilweise zersetzt, die Lösung hat stark alkalische Reaction und scheidet nach Zusatz von Säure, den unveränderten Ester wieder aus.

0,7534 Grm. Substanz gaben 0,2668 Grm. Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7\text{Na}$:	Gefunden:
Na	12,2	11,5 %.

Wird Natriumsalicylsäureester in trockenem Chloroform suspendirt und dann trocknes Brom mittelst Tropftrichters langsam zugesetzt, so verschwindet die Farbe des Halogens sofort, und es scheidet sich Bromnatrium aus. Der Zusatz von Brom wird so lange fortgesetzt, bis man eine bleibende Bromfarbe wahrnimmt. Die Lösung wird dann von Bromnatrium abfiltrirt, und das Chloroform verdunstet. Es hinterbleibt ein

¹⁾ Schreiner, Ann. Chem. 197, 19.

dickes Oel, welches aber bald von grossen, blättrigen Krystallen durchdrungen wird. Wenn die Bildung letzterer nicht mehr zunimmt, wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat, welches den grösseren Theil darstellt, besteht aus Salicylsäureester, die Krystalle sind Dibromsalicylsäureester. Die Bildung von freiem Ester in so grosser Quantität liefert den Nachweis, dass Brom, zu Natriumsalicylsäureester zugesetzt, nicht zuerst das Natrium angreift, sondern im Gegentheil Wasserstoff substituirt; der Bromwasserstoff, der so gebildet wird, greift nun Natriumsalicylsäureester an unter Bildung von Bromnatrium und freiem Ester.

1. $C_6H_4COOC_2H_5ONa + 2Br_2 = C_6H_2Br_2COOC_2H_5ONa + 2HBr.$
2. $2C_6H_4COOC_2H_5ONa + 2HBr = 2C_6H_4COOC_2H_5OH + 2NaBr.$

Diese Beobachtung stimmt vollständig mit Nef's Vorstellung über die Vorgänge, welche bei der Addition von Brom zu Natracetessigester stattfinden; denn dieser Forscher nimmt an, dass sich Brom zuerst zu letzterem Körper addirt, und dass die Bromwasserstoffsäure, welche sich nachher sofort abscheidet, Bromnatrium und freien Acetessigester bildet; es wäre also hierin eine Stütze für die Oxy-Formel des Natracetessigesters zu finden.

Dibromsalicylsäureester. Dibromsalicylsäureester, wie oben angegeben gebildet, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, perlmutterähnlichen Blättern. Die Substanz löst sich in Kali und wird davon durch Zusatz von Säure wieder unverändert abgeschieden, sie wird sogar von kochender Sodalösung aufgenommen, ist aber schwer löslich sowohl in heissem wie in kaltem Wasser; im reinen Zustande schmilzt sie bei 100° — 101° .

0,1988 Grm. $C_6H_2Br_2O_3$ gaben 0,2456 Grm. CO_2 u. 0,0469 Grm. H_2O .
0,3196 Grm. $C_6H_2Br_2O_3$ gaben 0,3709 Grm. $AgBr$.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2O_3$:	Gefunden:
C	33,37	33,69 %
H	2,47	2,62 „
Br	49,53	49,37 „

Wird Dibromsalicylsäureester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali im Wasserbade 2 Stunden lang gekocht, so wird er vollständig verseift; nach dem Verdunsten des Al-

242 Freer: Einige Reactionen des Acetessigesters etc.

kohols und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Dibromsalicylsäure als weisser Niederschlag aus; letzterer wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dibromsalicylsäure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 225° und ist wahrscheinlich identisch mit der m-m-Dibromsalicylsäure von Lellmann und Grothmann.¹⁾

0,558 Grm. Substanz gaben 0,1997 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_4Br_2O_3$:	Gefunden:
Br	54,05	54,54 %.

Dibromsalicylsäureester wird in alkoholischer Lösung mittelst kochendem Natriumamalgam zu Salicylsäure reducirt; Zinkstaub und Eisessig sind ohne Einwirkung.

Bei der Einwirkung von Brom auf freien Salicylsäureester resultirt nicht Di- sondern Monobromsalicylsäureester. Wird Salicylsäureester in trockner Chloroformlösung mit überschüssigem Brom behandelt, so tritt Reaction langsam ein, indem sich Bromwasserstoff abscheidet. Nach 24 Stunden wird das Chloroform abdestillirt, und nach dem Abkühlen erstarrt das zurückbleibende Oel zu einer festen Masse. Diese wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich die Substanz in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 49° — 50° abscheidet.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,1394 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3Br$:	Gefunden:
Br	32,4	32,69 %.

Monobromsalicylsäureester wird leicht mittelst alkoholischem Kali verseift; nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich die Säure, nach dem Ansäuern, als weisser Niederschlag ab. Letzterer wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; die Substanz bildet farblose Nadeln, welche bei 165° — 166° schmelzen.

0,1852 Grm. Substanz gaben 0,1627 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_7H_5BrO_3$:	Gefunden:
Br	36,86	37,5 %.

¹⁾ Ber. 17, 2728.

Die Säure ist unzweifelhaft die *m*-Bromsalicylsäure, welche von Hübner und Heinzerling¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf freie Salicylsäure dargestellt wurde. Die Bildung von *m*-Bromsalicylsäureester bei der Einwirkung von Brom auf letztere Substanz liefert einen weiteren Beweis dafür dass wenigstens ein Bromatom in dem Dibromsalicylsäureester in der Metastellung zu Carbäthoxyl ist. Die Ursache, warum Dibromsalicylsäureester sich bei der Bromirung des Natriumsalzes bildet, während nur Monobromsalicylsäureester sich bei der Bromirung des freien Salicylsäureesters bildet, ist vielleicht durch folgende Betrachtung zu erklären. Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumsalicylsäureester bildet sich zuerst Monobromnatriumsalicylsäureester und freie Bromwasserstoffsäure, letztere aber greift Natriumsalicylsäureester und nicht das Natrium Salz des monobromirten Produktes an, es resultirt sodann Bromnatrium und freie Salicylsäure. Nun aber kann das Brom weiter den leichter veränderlichen Natriummonobromsalicylsäureester angreifen, indem sich Natriumdibromsalicylsäureester und Bromwasserstoff bildet. Nach dieser Erklärung sollte sich aber mehr oder weniger Monobromsalicylsäureester unter den Reactionsprodukten finden, eine Substanz, welche ich bis jetzt nicht habe nachweisen können.

Benzoylsalicylsäureester. Wird trockner Natriumsalicylsäureester in einem Kochkolben mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid übergossen, so tritt Reaction sofort in der Kälte ein, während Chlornatrium sich abscheidet. Der Inhalt des Kolbens wird nach Zusatz von Wasser mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet. Es hinterbleibt ein weisser, krystallinischer Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine Blätter vom Schmelzp. 79°—80° bildet.

0,2225 Grm. Substanz gaben 0,5780 Grm. CO₂ und 0,1071 Grm. H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₄ :	Gefunden:
C	71,1	70,83 %
H	5,15	5,34 „

¹⁾ Z. Chem. 1871, 709.

Benzoylsalicylsäureester verseift sich leicht bei zweistündigem Erwärmen mit alkoholischem Kali; nach dem Verdunsten des Alkohols und Ansäuern wird das ganze Produkt aus ziemlich concentrirtem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich lange Nadeln von bei 156° schmelzender Salicylsäure abscheiden. Nach dem Abfiltriren dieser Krystalle wird das Ganze bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand während einer Stunde im Sieden erhalten, wobei die Salicylsäure gänzlich in Phenol und Kohlendioxyd gespalten wird. Die Zersetzungsprodukte werden nun mit kohlsaurem Natrium behandelt, das ungelöste Phenol mittelst eines nassen Filters abgeschieden, und die Lösung nun angesäuert. Es scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren bei 120° schmolz und demnach Benzoësäure darstellt. Benzoylsalicylsäureester wird daher beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Salicylsäure gespalten. Das Benzoylradical ist demnach in dieser Substanz an Sauerstoff gebunden, es konnte daher keine Addition bei der Bildung von Benzoylsalicylsäureester stattgefunden haben, aber trotzdem vollzieht sich die Reaction leicht, und in der Kälte.

Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf Natriumsalicylsäureester.

Wird trocknes Aethyljodid zu trockenem Natriumsalicylsäureester gesetzt, so tritt keine Reaction ein, auch nicht nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade. Wird aber Alkohol, in welcher Substanz Natriumsalicylsäureester löslich ist, zugesetzt, so wird Diäthylsalicylsäureester beim gelinden Erwärmen leicht gebildet; diese Methode ist genau gleich der Darstellungsweise von alkylirten Abkömmlingen des Acetessigesters. Nachdem Natriumsalicylsäureester in alkoholischer Lösung so lange mit einem Ueberschuss von Jodäthyl gekocht worden ist, bis eine Probe nach Zusatz von Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigt, so wird der Ueberschuss von Alkohol und Jodäthyl abdestillirt, und der Rückstand nach Zusatz von Wasser mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird der Aether verdunstet, und das zurückbleibende gelbe Oel durch fractionirte Destillation gereinigt. Der Aethyl-

salicylsäureäthylester ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. $252^{\circ 1)}$. Wird letzteres mit alkoholischem Kali 2 Stunden lang gekocht, so verseift es sich, und nach dem Ansäuern scheidet sich ein Oel aus; das Ganze wird nun mit Aether ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers fractionirt. Die reine Aethylsalicyläthersäure ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches unter 110 Mm. Druck bei 228° siedet. Wird die Substanz mit concentrirter Salzsäure im Rohr einige Zeit lang erhitzt, so verseift sie sich unter Bildung von bei 156° schmelzender Salicylsäure. Von einer Analyse der Aethyläthersäure wurde abgesehen, da die Methyläthersäure ein fester, wohlcharakterisirter Körper ist, und da die Reaction ebenso mit Jodmethyl wie mit Jodäthyl verläuft.

Wird Natriumsalicylsäureester in genau derselben Weise mit Methyljodid behandelt, so bildet sich leicht der Aethyl-ester der Salicylmethyläthersäure; wird letztere mit alkoholischem Kali verseift, so wird das Kaliumsalz der Methyläthersäure gebildet, aus welchem durch Ansäuern die freie Säure gewonnen wird. Letztere krystallisirt in grossen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. $98,5^{\circ}$ und entspricht genau den Literaturangaben.²⁾ Die Methyläthersäure wird leicht durch concentrirte Salzsäure verseift. Sowohl Methyl- wie Aethyljodid wirken daher leicht auf Natriumsalicylsäureester ein; die gebildeten Aether sind leicht verseifbar, und folglich sind die Radicale an Sauerstoff gebunden; es konnte daher keine vorhergehende Addition stattgefunden haben.

Um nun festzustellen, ob die Metallderivate der Schwermetalle sich ebenso wie diejenigen des Acetessigesters verhalten, habe ich Kupfersalicylsäureester dargestellt. Letztere Verbindung bildet sich leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Natriumsalicylsäureester mit Kupferacetatlösung fällt; Kupfersalicylsäureester scheidet sich als grüner Niederschlag

1) Der Siedepunkt des Aethers wird von Fölsing bei 251° angegeben.

2) Graebe, Ann. Chem. **139**, 137. Der Methyläthersäureäthylester wurde von genanntem Forscher aus methylsalicylsaurem Kalium und Jodäthyl dargestellt und entsprach den früheren Angaben von Cahours.

ab; letzterer wird abfiltrirt und im Exsiccator getrocknet. Auf Zusatz von Säuren wird aus dieser Substanz Salicylsäure regenerirt. Kupfersalicylsäureester reagirt nun mit Aethyljodid in Gegenwart von Alkohol, in welcher Substanz er etwas löslich ist, überhaupt nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade, dasselbe ist natürlich auch der Fall bei Abwesenheit eines Lösungsmittels. Aus diesen Reactionen folgt aber, dass die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten. Obwohl diese Thatsache als Stütze der Oxycrotonsäureformel dienen kann, so ist doch Nef's Erklärung der Ursache der leichten Umsetzung des Natriumacetessigesters im Gegensatz zu denjenigen Substanzen, bei welchen keine Addition stattfindet, die unrichtige.

Acetylsalicylsäureester. — Abweichend von dem Verhalten des Acetessigesters reagirt Salicylsäureester leicht mit Acetylchlorid. Wird Salicylsäureester in einem Kolben mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid gelöst und diese Lösung nun am Rückflusskühler, dessen oberes Ende umgebogen und in Quecksilber getaucht ist, einige Stunden lang gekocht, das Ganze in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt, und der Aether wiederholt mit Natronlauge, um unveränderten Ester zu entfernen, geschüttelt; so hinterbleibt nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers, ein dickes Oel, welches bei 272° siedet und folgende Zahlen bei der Analyse ergab.

0,2312 Grm. Substanz gaben 0,5325 Grm. CO_2 u. 0,1230 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$:	Gefunden:
C	62,80	63,46 %
H	5,77	5,90 „

Alkoholische Kalilösung verseift Acetylsalicylsäureester leicht unter Bildung von Salicylsäure.

Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester.¹⁾

Wird eine abgewogene Menge von Acetessigester in Alkohol gelöst und dann die berechnete Quantität von salzsaurem

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 414.

Phenylhydrazin zugesetzt, so tritt langsam Reaction ein, das salzsaure Salz löst sich allmählich auf, und nach 12 Stunden ist der Vorgang beendet. Das Ganze wird nun in Wasser gegossen und mehrmals mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird nun zuerst mit Wasser und nachher mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel¹⁾, welches aus 2 Theilen besteht. Der niedrig siedende und viel kleinere Antheil geht beim Fractioniren bei 132° über und besteht aus Mesityloxyd, der grössere Antheil siedet unter 32 Mm. Druck bei 202°. Wird nun letzterer in einer Kältemischung abgekühlt, so erstarrt er zu einer festen Masse, welche nach dem Ausbreiten auf Thon-tellern erst bei 36° wieder schmilzt. Dieser feste Körper wird, behufs Reinigung, in eiskaltem, absolutem Alkohol gelöst und daraus mit Eiswasser wieder gefällt. So gereinigt stellt er eine weisse, körnig krystallinische Substanz dar, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab²⁾:

- I. 0,1470 Grm. Substanz gaben 0,3871 Grm. CO₂ u. 0,1003 Grm. H₂O.
- II. 0,1318 Grm. Substanz gaben 0,3467 Grm. CO₂ u. 0,0861 Grm. H₂O.
- III. 0,1738 Grm. Substanz gaben 0,4596 Grm. CO₂ u. 0,1100 Grm. H₂O.
- IV. 0,1815 Grm. Subst. gaben 24,6 Ccm. N bei 22° und 740 Mm. Dr.
- V. 0,1449 Grm. Subst. gaben 19,8 Ccm. N bei 21° und 730,5 Mm. Dr.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71,83	71,72	72,17 %	—	—
H	7,40	7,24	7,03 „	—	—
N	—	—	—	15,22	15,40 %.

Die Substanz, welche zu Analyse III gebraucht wurde, war durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Umkrystallisiren,

¹⁾ 7 Grm. aus 26 Grm. Acetessigester und 28,8 Grm. salzsaures Phenylhydrazin.

²⁾ In einer vorläufigen Notiz (dies. Journ. [2] 45, 44) gab ich folgende Zahlen an:

$$C = 69,41 \%, \quad H = 6,55 \%, \quad N = 15,32 \%$$

Auf Grund dieser Analyse sprach ich die Vermuthung aus, dass diese Substanz vielleicht ein Isomeres von Phenyläthylpyrazolon ist. Seitdem ich den Körper in festem Zustande erhalten habe, erscheint diese Vermuthung als unrichtig.

Freimachen der Base mittelst Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die analytischen Resultate stimmen am nächsten mit einem Körper der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O$, welch' letzterer folgende Procentzahlen entsprechen würden:

$$C = 71,60 \%, \quad H = 6,99 \%, \quad N = 14 \%.$$

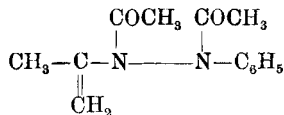
Die Stickstoffbestimmungen fallen aber viel zu hoch aus. Solch ein Körper würde Phenylmethylpyrazolon ($C_{10}H_{10}N_2O$), sein in welchem ein Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt ist. Um womöglich den Analysen eine weitere Stütze zu verleihen, habe ich das salzsaure Salz des Körpers durch Auflösung desselben in trockenem Aether, und darauf folgende Fällung mittelst trocknen Chlorwasserstoffs dargestellt. Die salzsaure Verbindung scheidet sich als Oel aus, welches nach dem Reiben mittelst eines Glasstabes an der Luft erstarrt. Das Salz, über Kalk im Vacuum getrocknet, ergab folgende Zahlen:

I. 0,3044 Grm. Substanz gaben 0,1883 Grm. AgCl.

II. 0,3173 Grm. Substanz gaben 0,1982 Grm. AgCl.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{12}H_{14}N_2O, HCl$:	I.	II.
Cl	14,89	15,34	15,4 %.

Soweit die Erfahrung lehrt, ist die Zusammensetzung annähernd $C_{12}H_{14}N_2O$ und werde ich daher, der Einfachheit wegen, den Körper in Zukunft mit dieser Formel bezeichnen. Obwohl der Körper vielleicht eine Mischung ist, so steht doch fest: der bei 36° schmelzende Körper hat nicht die Zusammensetzung eines Diacetylderivates des Hydrazids von Aceton¹⁾:



und trotzdem ist er identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf β -Hydrazocrotonsäureester, welcher Substanz Nef obige Formel beigelegt hat.

Der Körper $C_{12}H_{14}N_2O$ sieht weiss aus, ist körnig krystallinisch, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether,

¹⁾ Dieser Körper enthält:

$$C = 67,24 \%, \quad H = 6,90 \%, \quad N = 12,07 \%.$$

unlöslich in kaltem Wasser. Der Siedepunkt der reinen Substanz liegt bei 220° (40 Mm. Druck); der Körper ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Salzsäure, indem sich das oben beschriebene salzsaure Salz bildet. Dieses Salz ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher schon durch Auflösen in Wasser theilweise in Salzsäure und freie Base zerlegt wird.

1 Grm. $C_{12}H_{14}N_2O$ wurde in einem Ueberschuss von alkoholischem Kali gelöst und 3 Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Nachdem der Ueberschuss von Alkohol verdunstet war, wurde mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet. Es hinterblieben 0,95 Grm. eines Oeles, welches in einer Kältemischung erstarrte und sich als der unveränderte Körper erwies. Um nun zu erfahren, ob concentrirte Schwefelsäure eine Veränderung bewirkt, löste ich 1 Grm. des Körpers in dieser Flüssigkeit, und nach dem Stehen über Nacht erwärmte ich für einige Zeit auf 50° . Nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkalien schieden sich 0,8 Grm. unveränderter Substanz aus. Der Körper $C_{12}H_{14}N_2O$ bildet leicht ein Dibromadditionsprodukt, welches in grossen, farblosen Prismen vom Schmelzpt. 111° — 112° krystallisirt. Die Versuche, die Constitution dieses Körpers aufzuklären, werde ich bald wieder aufnehmen.

Wird die Substanz $C_{12}H_{14}N_2O$ mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des unveränderten Jodmethyls ein braunes Oel. Nach dem Entfernen von ausgeschiedenem Jod mittelst molekularen Silbers wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, von einer kleinen Menge rother, amorpher Substanz abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Dieser Process wurde wiederholt, bis der gebildete dicke Syrup sich ganz leicht und klar in kaltem Wasser löste; diese Lösung wurde dann im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Nach 3 Wochen war die Substanz noch nicht ganz fest, es wurde daher ein Versuch der Reinigung mittelst fractionirter Destillation im Vacuum gemacht, aber dabei zersetzte sich der Körper gänzlich unter Bildung eines stark nach Pyridin riechenden Oeles. Die Bildung eines lös-

lichen Productes bei obiger Reaction erinnert an das gleiche Verhalten des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons; es scheint mir, dass die zwei Stickstoffatome in obigem Körper dieselbe Function wie diejenigen im Phenylmethylpyrazolon besitzen.

Die alkalische Lösung der ätherischen Lösung von dem Product der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester enthält, wie ich schon in meiner vorläufigen Notiz angegeben habe, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, welcher Körper sich somit bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester schon der Kälte bildet; Phenylmethylpyrazolon ist das Hauptproduct der Reaction.

Einwirkung von Acetylchlorid auf β -Phenylhydrazocrotonsäureester.

Das Hydrazid von Acetessigester wurde nach Nef's Angaben¹⁾ dargestellt und dann in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid behandelt; bei dieser Operation scheidet sich Salzsäure reichlich ab und ein schweres Oel sinkt zu Boden. Das Ganze wird in Eiswasser gegossen und wiederholt mit Alkalien extrahirt. Die ätherische Lösung wird dann mittelst Chlorcalcium getrocknet, filtrirt, und der Aether verdunstet. Ein gelbes Oel hinterbleibt, welches nach dem Fractioniren im Vacuum (wobei es denselben Siedepunkt wie das bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin erhaltene Oel zeigt) mittelst Kältemischung zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Ausbreiten auf einem Thonteller und Umkrystallisiren schmolz der feste Körper bei 36° und war in jeder Hinsicht identisch mit der Substanz, welche ich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester erhalten habe. Der alkalische Auszug der ätherischen Lösung scheidet bei der genauen Neutralisation mittelst Salzsäure einen festen Körper ab, welcher sich nach dem Umkrystallisiren als Phenylmethylpyrazolon erweist. Die Produkte der Einwirkung von Acetylchlorid auf β -Phenylhydrazocrotonsäureester sind somit identisch mit denjenigen, welche ich durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Acetessigester erhalten habe.

¹⁾ Ann. Chem. 266, 70.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf
Acetessigester.

37 Grm. Acetessigester wurden mit dem dreifachen Vol. absolutem Aether gemischt, auf -15° abgekühlt und nun, jede Temperaturerhöhung vermeidend, trockner Bromwasserstoff eingeleitet, bis die Mischung vollständig gesättigt war. Das Ganze blieb bei Wintertemperatur über Nacht stehen; dann wurde der Aether mittelst eines Luftstromes verdunstet. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, welches der fractionirten Destillation unterworfen wurde; 9 Grm. gingen zwischen 85° und 100° über, 19,3 Grm. zwischen 100° bis 125° , 12,6 Grm. zwischen 281° bis 300° und 6,6 Grm. zwischen 330° und 360° . Die niedrigsiedende Fraction bestand aus Aethylbromid (deren grösserer Theil wahrscheinlich beim Verdunsten des Aethers verloren ging), Alkohol, Essigäther und Aceton, diejenige zwischen 100° bis 125° , welche sich in zwei Schichten getheilt hatte, bestand in der oberen Schicht aus Alkohol, Aceton und wässriger Bromwasserstoffsäure, in der unteren aus Bromessigester und etwas hochsiedendem Oel; die Fraction zwischen 281° — 300° war auch Acetessigester, während die Natur derjenigen zwischen 330° — 360° uns unbekannt ist. Trockne Bromwasserstoffsäure zersetzt demnach den Acetessigester in ätherischer Lösung vollständig parallel der Einwirkung von Salzsäure.

Bessere Resultate erhielt ich nach folgendem Verfahren. Eine Flasche von 12,5 Lit. Inhalt wurde vollständig mit trockenem Bromwasserstoff gefüllt und nach dem Stehen bei Wintertemperatur wurde die berechnete Menge Acetessigester (82,5 Grm.) rasch hineingegossen, die Flasche verschlossen und 1 Stunde lang stehen gelassen, wobei der Bromwasserstoff fast vollständig absorbirt wurde. Das Produkt wurde nun wiederholt mit Eiswasser ausgeschüttelt, wobei ein schweres Oel zu Boden sank; letzteres wurde rasch mittelst Chlorcalcium getrocknet und das Brom bestimmt.

0,1992 Grm. Substanz gaben 0,0613 Grm. AgBr.

Gefunden: Br = 13,09 %.

Eine zweite Bestimmung mit anderer Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2392 Grm. Substanz gaben 0,0658 Grm. AgBr.

Gefunden: Br = 11,9 %.

Der grössere Theil des Bromwasserstoffs, welcher durch den Acetessigester absorbirt war, wird demnach mittelst Eiswassers herausgenommen. Wird das so erhaltene Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so wird Bromwasserstoff entwickelt, und es lassen sich drei Theile abscheiden; der niedrig siedende Theil besteht aus Alkohol, Aethylbromid u. s. w., der mittlere und weit grössere Theil ist Acetessigester, während der höchst siedende Carbacetessigester darstellt. Wird das Oel nach dem Waschen mit Eiswasser mit einer kleinen Menge alkoholischen Kalis geschüttelt, so wird der Bromwasserstoff vollständig entfernt, und es entsteht Acetessigester; dasselbe ist auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl der Fall. Die Wirkung von Bromwasserstoff auf Acetessigester hat demnach vielmehr den Charakter einer einfachen Lösung, als den einer Addition.

University of Michigan, im Juli 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXVII. Nitroderivate des Isochinolins;

von

Ad. Claus und K. Hoffmann.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sind schon vor drei Jahren ausgeführt und zum grössten Theil ausführlich in der Anfangs 1891 erschienenen Dissertation¹⁾ Hoffmann's beschrieben. Die Veröffentlichung derselben in unserer Journalliteratur hat sich jedoch bisher verzögert, weil ich für sie erst die Ausführung der Ortsbestimmung für das erhaltene Mononitrochinolin abwarten wollte. Wie weiter unten gezeigt wird, ist es mir in Gemeinschaft mit Seelemann

¹⁾ Karl Hoffmann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1891.