Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Über die Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters;

von

Ludwig Berend und Fritz Heymann.¹⁾

Zu den fruchtbarsten Darstellungsmethoden von komplizierteren Ketonen, Diketonen, Ketonsäureestern und Säuren gehören ohne Zweifel die Spaltungen von Körpern, die an die Methylengruppe CH_2 zwei negative Reste angelagert enthalten. Namentlich haben zwei von diesen Verbindungen, der Malonester und der Acetessigester, eine hervorragende Bedeutung für synthetische Zwecke erlangt.

Indem man beim Malonester die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyle ersetzt, erhält man zunächst die Homologen des Esters, aus denen durch Verseifung die entsprechenden zweibasischen Säuren entstehen. Diese alkylierten Malonsäuren teilen mit ihrer Muttersubstanz die Eigenschaft, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt die eine Kohlensäuregruppe abzuspalten und somit in einbasische Säuren überzugehen. Die Reaktion verläuft demnach in folgenden Phasen:

Weit umfangreicher und veränderungsfähiger sind die Synthesen, die sich aus den Spaltungen des Acetessigesters ergeben. Zunächst lassen sich hier nicht nur durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindung die Homologen des Esters darstellen, sondern es gelingt auch leicht und zumal nach der von Claisen beschriebenen Methode der

¹⁾ L. Berend u. F. Heymann, dies. Journ. [2] 65, 290.

fraktionierten Acylierung¹⁾ mit vorzüglicher Ausbeute jedes Säureradikal, welches nicht durch eine gewisse Atomgruppierung zu stark negativ²⁾ ist, in den Ketonsäureester einführen; und dann hat es sich bis jetzt auch noch immer bestätigt gefunden, daß die für den Acetessigester charakteristische Eigenschaft der doppelten Spaltbarkeit in gleicher Weise seinen alkylierten und monoacylierten Derivaten zukommt.

Die Ketonspaltung des acylierten Acetessigesters ist zuerst von Bonné³⁾ und später eingehend von E. Fischer⁴⁾ untersucht worden. Kocht man Benzoylacetessigester mit der vierfachen Menge von 25 prozent. Schwefelsäure längere Zeit am Rückflußkühler, so zerfällt der Ester in Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure, Acetophenon, und in kleineren Mengen entstehen dabei noch Benzoësäure und Benzoylacetone, dessen Bildung von Bonné allerdings übersehen worden war.

Die Säurespaltung von acylierten Diketonsäureestern wurde zum erstenmal von James⁵⁾ beobachtet, als er bei längerer Einwirkung einer verdünnten alkalischen Lösung auf Diacetessigester die Zersetzung des Körpers in Essigsäure und Acetessigester feststellte. Der weitere Ausbau dieser Spaltungsmethode wurde von Claisen und Haase⁶⁾ ausgeführt. Löst man Benzoylacetessigester in 8–10 prozent. wäßrigem Ammoniak, so findet zunächst eine klare Auflösung statt, nach kurzer Zeit scheidet sich unter spontaner schwacher Wärmeentwicklung ein Öl ab, das aus fast reinem Benzoylessigester besteht.

In ähnlicher Weise wie beim Benzoylessigester haben sich diese beiden Spaltungen auch bei anderen Verbindungen des Acetessigesters mit aromatischen Säureradikalen, z. B. dem Cinnamyl-⁷⁾ und o-Nitrocinnamyl-⁸⁾, beim α - und β -Naphthoyl-

¹⁾ Ann. Chem. 291, 65.

²⁾ Es ist bis jetzt nicht gelungen, durch Einwirkung des Chlorids der 2,4-Dinitrobenzoësäure auf Natracetessigester den 2,4-Dinitrobenzoylacetessigester darzustellen.

³⁾ Ann. Chem. 187, 1.

⁴⁾ Ber. 16, 33 u. 2239; 18, 2131.

⁵⁾ Ann. Chem. 226, 215. ⁶⁾ Das. 291, 70.

⁷⁾ Grevel, Dissertation. Kiel 1901.

⁸⁾ Fischer u. Kuzel, Ber. 16, 33.

essigester¹⁾ durchführen lassen. Auch bei einfach substituierten Benzoylderivaten des Acetessigesters ist die Möglichkeit einer zweifachen Verseifung durch zahlreiche Versuche²⁾ bereits festgestellt worden.

In der vorliegenden Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, diese von E. Fischer und L. Claisen beschriebenen Methoden auch an einem mehrfach substituierten Benzoylacetessigester, dem symmetrischen (s) oder 1. 3. 5.-Dinitrobenzoylacetessigester zu erproben. Wir erhielten diesen Körper mit einer der Theorie fast entsprechenden Ausbeute durch Einwirkung des Chlorids der 1. 3. 5.-Dinitrobenzoesäure auf Natracetessigsäure.

Der Reaktionsverlauf entspricht den folgenden Gleichungen:

und:

Die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters wurde in der Weise ausgeführt, daß der feingepulverte Körper unter Rühren mit der Turbine in die fünfzehnfache Menge zehnprozent. alkoholischen Ammoniaks eingetragen und die Lösung allmählich bis auf 40° auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei bald ein ziegelroter, teils flockiger, teils gut kristallinischer Körper sich ausschied, der nach zwölfstündigem Stehen an einem kühlen Ort abgesaugt wurde und aus einem Gemenge von reinem Dinitrobenzoylessigester, dem Ammoniumsalz des Esters und aus s-Dinitrobenzamid bestand. Hier war die Verseifung nach folgenden Gleichungen verlaufen:

¹⁾ Weiss, Dissertation. Kiel 1902.

²⁾ Gevekoth, Ann. Chem. **221**, 334; Ber. **15**, 2084; Kedesdy, Dissert., Kiel 1900, Bülow u. Hailer, Ber. **35**, 931.

Durch die alkalische Flüssigkeit wird mithin der s-Dinitrobenzoylacetessigester noch energischer zerlegt als durch die Schwefelsäure. Denn während durch diese die Acetyl- und Carboxäthylgruppe abgespalten werden, bewirkt das Ammoniak die Abspaltung des Säureradikals vom Ester und zerlegt diesen selbst in zwei Essigsäuremoleküle und ein Alkoholmolekül.

Von den durch diese zweierlei Spaltungen erhaltenen vier Körpern, dem s-Dinitroacetophenon, s-Dinitrobenzoylacetone, s-Dinitrobenzoylessigester und dem s-Dinitrobenzamid sind das Monoketon und das Amid als weitergehende oder sekundäre Spaltungsprodukte aufzufassen. Für diese Ansicht spricht namentlich, daß sich sowohl durch Verseifung des Diketons das Acetophenon, als auch durch die Verseifung des Keton-säureesters das Amid leicht gewinnen lassen. Ferner zeigen auch manche Verbindungen des Acetessigesters mit anderen aromatischen Säureradikalen, z. B. mit dem Cinnamyl-, dem α - und β -Naphthoylrest bei den unter völlig gleichen Bedingungen ausgeführten Ketonspaltungen viel weniger Neigung, ein dem Acetophenon analog zusammengesetztes Monoketon zu bilden, als das weit unbeständigere, dem Benzoylacetone analoge Doppelketon. Es ist hierbei sehr interessant, daß beim Kochen des Cinnamylacetessigesters mit verdünnter Schwefelsäure vorwiegend Cinnamylacetone entsteht, und ein Monoketon nicht oder doch nur in nicht erwähnenswerten Mengen erhalten wird¹⁾. Bei der Spaltung des o-Nitrocinnamylacetessigesters dagegen erhielten E. Fischer und H. Kuzel glatt und, wie aus ihren Ausführungen hervorgeht²⁾, als Hauptprodukt das o-Nitrocinnamylmethylketone, während die Bildung des außerdem entstandenen o-Nitrocinnamylacetons ausdrücklich als eine intermediäre bezeichnet wird. Der mehr oder weniger negative Charakter der an dem Acetessigester angelagerten Säureradikale scheint mithin auf das Ergebnis der Spaltung einen nicht unwesentlichen Einfluß auszuüben.

¹⁾ Grevel, Dissertation. Kiel 1901, S. 41.

²⁾ Ber. 16, 33.

Die Untersuchung und Charakterisierung der Spaltungsprodukte erstreckte sich auf das Mono- und Diketon und den Säureester, während das Säureamid durch seinen Schmelzpunkt, seine Löslichkeitsverhältnisse und eine Stickstoffbestimmung mit dem bereits von Voit¹⁾ beschriebenen Körper identifiziert wurde. Das Amid war von ihm durch mehrtägige Digestion des s-Dinitrobenzoylsäureäthylesters mit alkoholischem Ammoniak dargestellt worden. In Übereinstimmung mit Voit fanden wir den Schmelzpunkt der Verbindung bei 183°, während ihn Muretow um sechs Grade tiefer liegend bei 177° angibt.²⁾ Eine besondere Berücksichtigung wurde dem s-Dinitroacetophenon geschenkt, über das in einer kurzen Publikation einige Verbemerkungen gemacht worden sind.³⁾ Während nämlich bis jetzt nur Mononitroacetophenone einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden sind⁴⁾, ist es noch nicht versucht worden, Dinitroacetophenone direkt darzustellen. Allerdings haben in neuester Zeit H. Rupe, A. Braun und K. v. Zembruski über das o-Nitro-m-dimethylamidoacetophenon und das o-Amido-m-dimethylamidoacetophenon berichtet.⁵⁾ Diese sind nun auch die einzigen bis jetzt bekannten Derivate, die sich von einem Dinitroacetophenon ableiten lassen.

Durch die Reduktion der beiden Nitrogruppen wurde aus dem Monoketon das s-Diamidoacetophenon und durch partielle Reduktion mittels Zinnchlorür, das in alkoholischer Salzsäure gelöst war, das s-Nitroamidoacetophenon erhalten. Das Keton wurde ferner durch sein Oxim, sein Phenylhydrazon und durch sein Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzaldehyd charakterisiert. Von dem s-Dinitrobenzoylacetone und dem s-Dinitrobenzoylessigester wurden Kondensationen mit Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Hydroxylamin ausgeführt. Die so erhaltenen Pyrazole, Pyrazolone und Isoxazolone wurden in

¹⁾ Ann. Chem. 99, 105.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1870, S. 641.

³⁾ L. Berend u. F. Heymann, dies. Journ. [2] 65, 290.

⁴⁾ Engler u. Emmerling, Ber. 3, 886; Gevekoth, Ann. Chem. 221, 334; Buchka, das. 10, 1714; Biginelli, Gaz. chim. 24, 437; Drewsen, Ann. Chem. 212, 160; Campe, Arch. Pharm. 240, 1.

⁵⁾ Ber. 34, 3522.

ziemlich glatt verlaufender Reaktion als gut kristallisierende Substanzen erhalten. Sie scheinen die ersten Dinitrosubstituierten Vertreter ihrer Körperklassen zu sein.

Durch Einwirkung von s-Dinitrobenzoylchlorid auf das Natriumsalz des Acetylacetons stellten wir ferner noch das s-Dinitrobenzoylacetylaceton dar und versuchten von diesem Triketon durch Behandeln mit Ammoniak und fixem Alkali in wäßrigen und alkoholischen Lösungen die Acetylgruppe abzuspalten und so auch auf diesem Wege zu dem s-Dinitrobenzoylacetone und dem s-Dinitroacetophenon zu gelangen. Allein das Resultat unserer Versuche war hierbei nicht das gewünschte; denn bei der Verseifung des s-Dinitrobenzoylacetylacetons spaltete sich der aromatische Säurerest wieder ab und die freie 1. 3. 5.-Dinitrobenzoesäure wurde zurückgewonnen.

Im nachfolgenden experimentellen Teil finden sich die Versuche in der Weise angeordnet, daß zunächst die Acylierung mit dem s-Dinitrobenzoylchlorid, darauf die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters und dann seine Ketonspaltung beschrieben ist.

Aus dieser Anordnung ergibt sich für die neu dargestellten Verbindungen die nachstehende Reihenfolge:

Verbindung	Schmelzpunkt
1. s-Dinitrobenzoylchlorid	74°
2. s-Dinitrobenzoylacetylaceton	153°
3. s-Dinitrobenzoylacetessigester	88°—89°
4. s-Dinitrobenzoylessigester	73°
5. γ -s-Dinitrophenylisoxazon	173°—175°
6. 1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Pyrazolon . .	227°
7. s-Dinitrobenzoylacetone	121°
8. 3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol . . .	220°
9. 1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol	179°
10. s-Dinitroacetophenon	82°—84°
11. s-Dinitroacetophenonoxim	122°
12. s-Dinitroacetophenon-Phenylhydrazon . .	212°
13. m-Nitrobenzyliden-s-Dinitroacetophenon . .	226°
14. s-Nitroamidoacetophenon	156°—158°
15. s-Diamidoacetophenon	133°—134°
16. s-Diacetyldiamidoacetophenon	210°.

Sehr befremdend ist der niedrige Schmelzpunkt des s-Dinitroacetophenons (82°—84°), da das m-Mononitroacetophenon

bei 80°—81° schmilzt, wie seine Darsteller angeben, mit Ausnahme allerdings von Biginelli, der den Schmelzpunkt bei 75°—76° fand und auf diese Differenz ausdrücklich hinweist¹⁾. Für das Oxim fanden wir sogar einen um 10° tiefer liegenden Schmelzpunkt als den der entsprechenden Mononitro-Verbindung, während die übrigen dargestellten Dinitroderivate wesentlich höher schmelzen als die korrespondierenden Mononitrokörper. Ein Phenylhydrazon des m-Mononitroacetophenons scheint nicht bekannt zu sein.

m-Mononitro- verbindungen	Schmelz- punkt	m, m-Dinitro- verbindungen	Schmelz- punkt
Keton	80°—81° (75°—76°)	—	82°—84°
Oxim	131°—132°	—	122°
Phenylhydrazon	—	—	212°
m-Nitrobenzyliden- verbindung	210°	—	226°
Reduktionsprodukt	99,5°	{ partiell: vollständig: Diacetat	156°—158°
Acetat	128°—129°		133°—134° 210°

Experimenteller Teil.

I. Acylierung mit dem symmetrischen Dinitrobenzoylchlorid.

s-Dinitrobenzoylchlorid,

70 g reiner 1,3,5-Dinitrobenzoesäure (Präparat der Firma C. A. F. Kahlbaum) wurden in einem Destillierkolben mit 69 g Phosphorpentachlorid, einem kleinen Überschuß der berechneten Menge, gut gemischt. Nachdem die Masse unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen flüssig geworden war, wurde auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Das Produkt, eine klare goldgelbe Flüssigkeit, wurde

¹⁾ Biginelli, Gazz. 24, 438.

unter Zuhilfenahme des Vakuums auf dem Wasserbade vom Phosphoroxychlorid befreit und das zurückbleibende s-Dinitrobenzoylchlorid im Luftbade im Vakuum destilliert, wobei für ein allmähliches Anheizen Sorge zu tragen ist, um ein plötzliches Übersäumen des Kolbeninhalts zu vermeiden. Nach einem geringen Vorlauf geht das Chlorid konstant bei einem Druck von 10—12 mm bei 196° über. Bei zu hohen Temperaturen findet leicht Zersetzung unter Bildung von Stickstoffoxydgasen statt.

Das Chlorid erstarrt in der Vorlage in Form langer prismatischer Nadeln. Eine nochmalige Rektifikation ist für die Acylierung nicht mehr nötig. Die Ausbeute kommt dem Gewicht der angewandten Säure ziemlich gleich (70 g = 92 %). Aus absolutem Benzol und Äther kristallisiert der Körper in blendend weißen Nadelchen aus, die bei 74° schmelzen. Löst man ihn in der 20fachen Menge absoluten Äther, so bleibt er bei Zimmertemperatur darin in Lösung.

s-Dinitrobenzoylacetylaceton,

Die Darstellung dieses Triketons erfolgte nach der von L. Claisen und E. Haase ausgearbeiteten Methode der fraktionierten Acylierung gemäß der Gleichung:

Es wurden dementsprechend angewandt: 14,75 g Acetylaceton, 6,8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 136 ccm, und 34 g s-Dinitrobenzoylchlorid.

In einem kleinen Glasstutzen wurden zu dem Acetylaceton unter guter Kühlung und unter fortwährendem Rühren mit der Turbine die berechneten Mengen Natriumäthylatlösung und das Chlorid in fein gepulvertem Zustande in folgenden Portionen hinzugegeben:

Natriumäthylat	Chlorid
1. 68 ccm	17 g
2. 34 „	8,5 „
3. 17 „	4,3 „
4. 8,5 „	2,1 „
5. 4,25 „	1,05 „
6. 4,25 „	1,05 „

Das dunkelrote, kompakte Reaktionsprodukt wurde bis zum anderen Tage unter der Exsikkatorglocke stehen gelassen, dann in Eiswasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, um den als Nebenprodukt entstehenden Äthylester der s-Dinitrobenzoesäure zu entfernen. Da dieser Körper bereits hinreichend bekannt ist¹⁾, wurde von einer näheren Untersuchung abgesehen.

Nachdem der Äther durch einen Luftstrom verjagt war, wurde die wäßrige Lösung bei guter Kühlung unter Rühren mit verdünnter Essigsäure übersäuert, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied, der bis zum völligen Absitzen über Nacht stehen gelassen, dann abgesaugt, gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Das s-Dinitrobenzoylacetylaceton kristallisiert aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Auch aus Methylalkohol und Essigäther läßt es sich gut umkristallisieren. In den meisten organischen Solventien ist es leicht löslich, sehr schwer in Lignoïn. Versetzt man seine Acetonlösung mit Lignoïn, so erhält man das Triketon in schönen Nadeln von schwachgelber Farbe. Seine Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blutrot.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2032 g gaben 0,3636 g CO₂ und 0,0640 g H₂O.
2. 0,1838 g gaben bei 747,8 mm Druck und 12° 15,05 ccm N.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₇ = 294:	Gefunden:
C ₁₂ = 48,98	48,84 %
H ₁₀ = 3,40	3,49 „
N ₂ = 9,52	9,59 „

Zahlreiche Versuche, von dem Triketon durch Behandlung mit Ammoniak und fixem Alkali in wäßriger und alkoholischer Lösung die Acetylgruppen abzuspalten und so das s-Dinitroacetophenon und s-Dinitrobenzoylacetone zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, da hierbei stets die freie s-Dinitrobenzoesäure zurückerhalten wurde, was wohl auf die Anhäufung negativer Gruppen zurückzuführen ist.

¹⁾ Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, 223; Voit, das. 99, 105.

s-Dinitrobenzoylacetestigester,

Dieser Ester wurde durch fraktionierte Acylierung zunächst in ganz derselben Weise wie das s-Dinitrobenzoylacetylaceton dargestellt.

Gemäß der Gleichung:

wurden 22,6 g Acetestigester, 40 g fein gepulvertes s-Dinitrobenzoylchlorid und 8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 140 ccm, in Anwendung gebracht. Der Zusatz der Äthylatlösung und des Chlorids geschah in folgenden Portionen, wobei auf Einhaltung der niedrigen Temperatur sorgfältig geachtet wurde:

Natriumäthylat	Chlorid
1. 70 ccm	20 g
2. 35 „	10 „
3. 17,5 „	5 „
4. 8,8 „	2,5 „
5. 4,4 „	1,3 „
6. 4,3 „	1,2 „.

Nach beendigter Acylierung wurde das rotbraune flüssige Reaktionsprodukt, in dem sich Natriumchlorid und s-Dinitrobenzoësäureäthylester abgeschieden hatten, bis zum anderen Tage unter der Exsikkatorglocke stehen gelassen, dann in Eiswasser gelöst und wiederholt mit Äther ausgezogen. Nachdem der Äther durch Durchleiten eines Luftstromes an der Saugpumpe entfernt war, wurde die wäßrige Natriumsalzlösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure bei guter Kühlung und unter Rühren mittels der Turbine zersetzt.

Der freie Ester fällt hierbei zunächst in dichten Flocken aus, die sich bald zu einem tiefbraunen Harz zusammenballen, das sich am Rührer und den Gefäßwandungen absetzt. Dieses wurde mit einer geringen Menge Äther behandelt und auf dem Büchnerschen Trichter scharf abgesaugt. Es blieb eine feste weiße Masse zurück, da der Äther den noch verunreinigten Ester in der Kälte nur wenig löst, die Beimengungen aber

aufnimmt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 75% der Theorie.

Um eine bessere Ausbeute und eine wesentlich einfachere und weniger zeitraubende Darstellung zu erzielen, empfiehlt es sich, nach folgender etwas abgeänderten Methode zu verfahren. Zur Anwendung kommen hierbei 34 g Acetessigester, 12 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol zu 200 ccm, und 60 g s-Dinitrobenzoylchlorid, gelöst in 1200 ccm, absoluten Äther. Nachdem die Hälfte der Äthylatlösung (100 ccm) zu dem in einem geräumigen Glasstutzen befindlichen Acetessigester hinzugegeben ist, läßt man langsam und unter starkem Rühren mittels der Turbine 600 ccm der ätherischen Chloridlösung aus einer weiten Bürette zufließen, wobei auf die Einhaltung der niedrigen Temperatur (nicht über 10°) sorgfältig zu achten ist. Es scheidet sich hierbei sofort das Natriumsalz des s-Dinitrobenzoylacetessigesters und Natriumchlorid als hellgelber Niederschlag ab. Nach einstündigem Stehen wird mit dem sukzessiven Zusatz des Äthylats und Chlorids fortgefahren. Im ganzen werden die folgenden Portionen nach und nach hinzugegeben:

Natriumäthylat	Chlorid
1. 100 ccm	600 ccm
2. 50 „	300 „
3. 25 „	150 „
4. 12,5 „	75 „
5. 6,25 „	37,5 „
6. 6,25 „	37,5 „

Nach beendigter Acylierung wird das Ganze wieder verdeckt über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen, dann der Äther vom Niederschlag größtenteils abgegossen und dieser scharf abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen im evakuierten Exsikkator über Paraffin wird die Masse fein gepulvert und in nicht zu viel eiskaltem Wasser gelöst.

Zur Zersetzung des Natriumsalzes fügt man zu der Flüssigkeit langsam und unter Kühlung verdünnte Schwefelsäure hinzu, wobei zunächst ein weißer amorpher Niederschlag ausfällt, der sich bald zu festen Klumpen zusammenballt. Das Ende der Umsetzung ist an einem Farbumschlag wahrnehmbar. Die Weiterbehandlung geschieht wie beim ersten Ver-

fahren. Aus 60 g Chlorid werden so durchschnittlich 70 g reiner Substanz gewonnen (84%).

Der Diacylessigester hat einen an Lakritze erinnernden Geruch. Am vorteilhaftesten kristallisiert man ihn aus der $3\frac{1}{2}$ —4 fachen Menge Methyalkohol um, woraus er sich in weißen Nadeln ausscheidet, die bei 88° — 89° schmelzen. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton ist der Körper leicht löslich. Löst man ihn in Essigester und fügt bis zur beginnenden Trübung Petroläther hinzu, so erscheint er in langen derben Prismen. Schon Alkalikarbonate nehmen ihn leicht mit gelber Farbe auf; mit Eisenchlorid gibt seine alkoholische Lösung Rotfärbung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,1936 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,0659 g H_2O .
2. 0,2027 g gaben bei 25° und 763 mm Druck 15,6 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8 = 324$: Gefunden:

$\text{C}_{13} = 48,14$	48,36 %
$\text{H}_{12} = 3,71$	3,72 „
$\text{N}_2 = 8,64$	8,68 „

II. Säurespaltung des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters.

Die Säurespaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters erfolgte nach der von L. Claisen und E. Haase gegebenen Vorschrift¹⁾ in folgender Weise.

10 g fein gepulverter Ester wurden unter Rühren mit der Turbine nach und nach in die 15fache Menge 10prozent. alkoholischer Ammoniaklösung, die sich in einer Glasstöpselflasche befand, eingetragen. Hierbei wurde der Ester leicht mit hellgelber Farbe aufgelöst. Um die Acetylbspaltung zu vervollständigen, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade angewärmt, wobei zwischen 30° — 40° eine Trübung eintrat, die bald einem teils flockigen, teils gut kristallinischen Niederschlag Platz machte. Es wurde dann mit weiterem Erwärmen aufgehört, und die verschlossene Flasche über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen.

¹⁾ Ann. Chem. 291, 70.

Der ziegelrot gefärbte Niederschlag wurde auf einem Büchnerschen Trichter scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er besteht aus dem reinen s-Dinitrobenzoylessigester, dem Ammoniumsalz des Esters und s-Dinitrobenzamid. Läßt man die alkalische Mutterlauge nach dem Absaugen noch weiter stehen, so erfolgt noch eine zweite und dritte Abscheidung. Zur Weiterbehandlung wurde das Gemenge mit Äther und Essigsäure durchgeschüttelt, bis die rote Farbe verschwunden war. Der Ester geht hierbei in Lösung, während das Amid als hellgelber Körper zurückbleibt. Dampft man die alkalische Mutterlauge ein, so erhält man noch weitere Mengen s-Dinitrobenzamid. Da dieser Körper nicht ganz unlöslich in Äther ist, so erschien ein wiederholtes Ausschütteln nicht ratsam.

s-Dinitrobenzamid, $s\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CONH}_2$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, haben Voit¹⁾ und Muretow²⁾ das s-Dinitrobenzamid schon auf einem anderen Wege erhalten, nämlich aus dem s-Dinitrobenzoëssäureäthylester durch Digestion mit alkoholischem Ammoniak. Wir fanden in Übereinstimmung mit Voit den Schmelzpunkt der Substanz bei 183°, während ihn Muretow bei 177° angibt. Das Amid ist ein vorzüglich kristallisierender weißer Körper. Aus Wasser erhält man es in prächtig schillernden Blättchen, aus Alkohol, Benzol und Chloroform in Nadeln. Seine Identität mit dem bereits bekannten Körper wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen.

0,1480 g gaben bei 15° und 767,7 mm Druck 25,1 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5 = 211$:

$\text{N}_3 = 19,90$

Gefunden:

20,05 %.

s-Dinitrobenzoylessigester,

Die ätherische Lösung des reinen Esters wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-

¹⁾ Ann. Chem. 99, 105.

²⁾ Zeitschr. Chem. 1870, S. 641.

mittels betrug die Rohausbeute der auf dem Wasserbade geschmolzenen gelben Masse 35 % der Theorie.

Löst man den Körper in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol, so scheidet er sich in weißen Blättchen wieder aus. In heißem Wasser löst er sich ziemlich leicht, sehr leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig), schwer in Ligroin. Von seinen Alkalisalzen ist das Ammoniumsalz in Wasser schwerlöslich. Schmelzp. 73°.

Die Bildung des s-Dinitrobenzoylessigesters aus dem s-Dinitrobenzoylacetessigester entspricht folgender Gleichung:

Beim Umkristallisieren des Esters wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Um durch Verdunsten des Lösungsmittels noch Substanz zu gewinnen, ließen wir die Mutterlauge in einem offenen Becherglas längere Zeit stehen. Es schieden sich dann von neuem Kristalle ab, die einen um 100° höheren, aber nicht ganz scharfen Schmelzpunkt zeigten. Als wir diesen Körper von neuem umkristallisierten und ihn zur Analyse auf dem Wasserbade trocknen wollten, ging er wieder in den bei 73° schmelzenden Körper über.¹⁾

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2021 g gaben 0,3450 g CO₂ und 0,0705 g H₂O.
2. 0,1470 g gaben bei 28° und 762,2 mm Druck 13,1 ccm N.

Berechnet für C₁₁H₁₀N₂O₇ = 282:

Gefunden:

C ₁₁ = 46,81	46,55 %
H ₁₀ = 3,55	3,87 „
N ₂ = 9,93	9,89 „

Der s-Dinitrobenzoylessigester wurde durch seine Kondensationsprodukte mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin charakterisiert.

¹⁾ Vergleiche hierzu die Angaben von R. Weiss über die beiden bei 47° und 138° schmelzenden Cinnamylelessigester. Weiss, Dissert., Kiel 1902, S. 13–18.

γ -s-Dinitrophenyl-Isoxazolon,

4 g s-Dinitrobenzoylessigester wurden in 12 g Eisessig gelöst und mit möglichst konzentrierten wäßrigen Lösungen von 1,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) und 1,8 g Natriumacetat zur Bindung der frei werdenden Salzsäure versetzt. Zur Einleitung der Reaktion wurde das Gemisch schwach auf dem Wasserbade erwärmt und dann an einem kühlen Orte über Nacht stehen gelassen.

Am anderen Tage war fast der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Kristallkuchen erstarrt, der abgesaugt, mit Wasser und Äther gut nachgewaschen und schließlich auf Ton getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge erfolgte nach längerem Stehenlassen noch eine zweite Kristallausscheidung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwas über 2 g (ca. 60%).

Das Isoxazolon ist in Eisessig, Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, etwas schwerer in Äthyl- und Methylalkohol, es ist sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Lignoïn und gänzlich unlöslich in Wasser. Seine Lösung in absolutem Alkohol gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrote tintenähnliche Färbung. Im Kapillarrohr erhitzt schmilzt der Körper unter Zersetzung und lebhafter Stickstoffentwicklung bei 173° — 175° . In Alkalien und Alkalikarbonaten ist er seinem Säurecharakter entsprechend leicht löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Das Isoxazolon schied sich dabei in derben prismatischen Nadeln wieder aus, die ursprünglich weiß waren, nach einiger Zeit aber eine rötliche Färbung annahmen.

1. 0,1720 g gaben 0,2711 g CO_2 und 0,0332 g H_2O .
2. 0,1055 g gaben bei 14° und 764 mm Druck 14,9 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 = 251$:

$\text{C}_9 = 43,02$

$\text{H}_5 = 1,99$

$\text{N}_3 = 16,73$

Gefunden:

42,98 %.

2,14 „

16,69 „.

1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Pyrazolon,

3 g s-Dinitrobenzoylessigester wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und die Flüssigkeit mit 1,2 g frisch destilliertem Phenylhydrazin, einem kleinen Überschuß der berechneten Menge, versetzt. Nach kurzem Anwärmen trat eine heftige Reaktion ein, und innerhalb 5 Minuten war der ganze Kolbeninhalt erstarrt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Masse abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Auch aus der Mutterlauge konnte durch Fällen mit Wasser noch kristallisierbare Substanz gewonnen werden.

Das Pyrazolon ist in Wasser fast unlöslich, es ist schwer löslich in Ligroin und Äther und leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in feinen hellgelben Nadeln, die im Kapillarrohr erhitzt bei 210° sich bräunen und bei 227° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen sind. Auch aus Eisessig läßt sich das Pyrazolon gut umkristallisieren, man erhält es hieraus in derberen primatischen Nadeln. In wäßrigen Alkalien und Alkalikarbonaten löst sich der Körper leicht, desgleichen in konzentrierten anorganischen Säuren mit Ausnahme von Salzsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1268 g gaben 0,2570 g CO₂ und 0,0855 g H₂O.
2. 0,1373 g gaben bei 15° und 764 mm Druck 19,8 ccm N.

Berechnet für C₁₈H₁₀N₄O₆ = 326:

C₁₈ = 55,21

H₁₀ = 3,07

N₄ = 17,17

Gefunden:

55,27 %

3,11 „

17,07 „.

III. Ketonspaltung des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters.

100 g s-Dinitrobenzoylacetessigester, dessen Reinheit von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Spaltung ist, wurden in vier getrennten Portionen mit je der sechsfachen Menge 30—40 prozent. Schwefelsäure so lange am Rückflußkühler ge-

kocht, bis keine Kohlensäureabspaltung mehr wahrzunehmen war, was durch Einleiten des Gases in Barytwasser nachgewiesen wurde. Die Dauer des Verseifungsprozesses betrug ungefähr 10 Stunden. Der Diacylessigester wurde dabei außer in Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure in s-Dinitrobenzoylacetone und s-Dinitroacetophenon gespalten.

Nach dem Erkalten befand sich im Kolben eine gelbe ölige Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser erstarrte und die Hauptmenge der Spaltungsprodukte enthielt, während in der überstehenden Flüssigkeit nur ein unbedeutender Teil der Substanz gelöst war, der ihr durch Ausäthern entzogen werden konnte.

s-Dinitrobenzoylacetone, $C_6H_3(NO_2)_2.CO.CH_2.COCH_3$.

Um das Diketon vom Monoketon zu trennen, wurde die ganze Masse in einer Reibschale gut mit einer 2 prozent. Natriumhydratlösung zerrieben und das hierbei ungelöst bleibende s-Dinitroacetophenon durch Absaugen und Auswaschen von der dunkelroten alkalischen Flüssigkeit geschieden. Aus dieser wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure das s-Dinitrobenzoylacetone als ein voluminöser Niederschlag gefällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Die Substanz wurde längere Zeit mit Alkohol und Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Öfter schien auch ein wiederholtes Umkristallisieren geboten. Man erhielt den Körper so in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 121° . In der gleichen Kristallform scheidet sich das Diketon auch aus Methylalkohol und Ligroin aus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter in heißem. In den meisten organischen Solventien sowie in ätzenden Alkalien löst es sich sehr leicht. Mit Eisenchlorid gibt es die typische Rotfärbung. Die Ausbeuten an s-Dinitrobenzoylacetone waren sehr schwankend, betrugen aber nie mehr als 8–9%.

Die Bildung des Körpers aus der Verseifung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

Zur Analyse wurde die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1901 g gaben 0,3301 g CO_2 und 0,0569 g H_2O .
2. 0,1927 g gaben bei 25° und 766,8 mm Druck 19 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6 = 252$: Gefunden:

$\text{C}_{10} = 47,62$	47,86 %
$\text{H}_8 = 3,17$	3,32 „
$\text{N}_2 = 11,11$	11,18 „

Das s-Dinitrobenzoylacetone reagiert mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin sehr leicht unter Bildung von Pyrazolen, die recht gut kristallisierende Körper sind.

3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol,

2,6 g s-Dinitrobenzoylacetone wurden in der ausreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 0,8 g Hydrazinhydrat hinzugesetzt. Der Kolbeninhalt färbte sich hierbei sofort orange. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit kurze Zeit lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Es fiel hierbei ein voluminöser milchiger Brei aus, der abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wurde.

Der Körper ist in Eisessig, Aceton und Essigäther sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und Äther löslich, in Wasser und Ligroin löst er sich nur äußerst schwer. Beim Umkristallisieren des Pyrazols aus Chloroform und aus Alkohol erhält man es in feinen weißen Nadelchen, die bei 220° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbad getrocknet.

1. 0,1606 g gaben 0,2842 g CO_2 und 0,0501 g H_2O .
2. 0,0732 g gaben bei 14° und 752 mm Druck 14,2 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 = 248$: Gefunden:

$\text{C}_{10} = 48,88$	48,26 %
$\text{H}_8 = 3,22$	3,46 „
$\text{N}_4 = 22,58$	22,56 „

1-Phenyl-3-s-Dinitrophenyl-5-Methylpyrazol,

2,2 g s Dinitrobenzoylacetone wurden in 10 g Eisessig gelöst und die Lösung mit 1,05 g Phenylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 20 Minuten lang auf dem Wasserbade im schwachen Sieden gehalten. Beim Erkalten setzte sich ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle fiel der Körper in prächtig schillernden Tafeln von nahezu weißer Farbe und regelmäßiger rhombischer Gestalt aus. Schmelzp. 179°.

Der Körper ist in Wasser, Äther und Ligroin nur sehr schwer löslich, leicht in Benzol, Aceton, Eisessig und in Chloroform, woraus man ihn durch Zusatz von Ligroin wieder fällen kann.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

1. 0,1222 g gaben 0,2660 g CO_2 und 0,0425 g H_2O .
2. 0,1541 g gaben bei 12° und 775,7 mm Druck 21,9 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_4O_4 = 324$:	Gefunden:
$C_{18} = 59,25$	59,36 %
$H_{19} = 3,70$	3,86 „
$N_4 = 17,28$	17,27 „

Die beiden beschriebenen Pyrazole werden ihrem basischen Charakter entsprechend von konzentrierten Säuren leicht aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. Löst man sie in alkoholischer Salzsäure, so fällt auf Zusatz von wäßriger Platinchloridlösung ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Sehr gut gelingt bei ihnen die Knorr'sche Pyrazolreaktion. Eine kleine Menge Substanz in alkoholischer Lösung wird mit etwas metallischem Natrium gekocht, bis dieses gelöst ist, darauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure übersäuert. Auf Zusatz von etwas Natriumnitrit- oder Kaliumpyrochromatlösung entsteht dann eine prächtige rubinrote Färbung.

s-Dinitroacetophenon, $s\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Das Hauptprodukt bei der Ketenspaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters ist das s-Dinitroacetophenon. Seine Bildung aus dem intermediär erhaltenen s-Dinitrobenzoylacetone ist durch folgende Reaktionsgleichung auszudrücken:

Nachdem das s-Dinitroacetophenon durch Behandeln mit Natronlauge von dem Diketon getrennt war, wurde es in siedendem Äther aufgenommen, wovon wegen seiner geringen Lösbarkeit darin größere Mengen nötig waren. Um die letzten Spuren des Doppelketons zu entfernen, wurde die ätherische Lösung nochmals mit zweiprozent. Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Abdestillieren der über geschmolzenem Chlorcalcium entwässerten Flüssigkeit hinterblieb das s-Dinitroacetophenon in Form glänzender weißer Blättchen.

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man den Körper am vorteilhaftesten aus der sechsfachen Menge 95 prozent. Alkohols um, woraus man ihn in seideglänzenden Blättchen von schwach gelber Färbung erhält. In der gleichen Kristallform scheidet er sich auch aus Wasser wieder aus, worin er jedoch nur ziemlich schwer löslich ist. Ganz rein weiß kann man das Keton auch aus der neunzigfachen Menge des bei $70^\circ\text{—}100^\circ$ siedenden Petroläthers gewinnen. In Eisessig, Chloroform, Benzol, Essigäther geht es leicht in Lösung. Sein Schmelzpunkt liegt bei $82^\circ\text{—}84^\circ$.

Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

- I. a) 0,2432 g gaben 0,4077 g CO_2 und 0,0686 g H_2O .
 b) 0,2434 g gaben bei $17,5^\circ$ und 753,2 mm Druck 28,7 ccm N.
 II. a) 0,1856 g gaben 0,3090 g CO_2 und 0,0501 g H_2O .
 b) 0,1590 g gaben bei 14° und 765,5 mm Druck 17,9 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = 210$:

$\text{C}_8 = 45,71$
 $\text{H}_6 = 2,86$
 $\text{N}_2 = 13,33$

Gefunden:

45,72	45,40 %
3,13	2,99 „
13,58	13,35 „

Das s-Dinitroacetophenon wurde durch sein Oxim und sein Phenylhydrazon, durch sein Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzaldehyd, durch eine partielle und vollständige Reduktion seiner Nitrogruppen charakterisiert.

s-Dinitroacetophenonoxim
(s-Dinitrophenylmethylketoxim),

Zu einer alkoholischen Lösung von 1,4 g s-Dinitroacetophenon wurden 0,38 g feingepulverte und getrocknete Soda hinzugefügt, sowie 0,5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, das in Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zur Lösung gebracht worden war. Das Gemenge ließen wir über Nacht stehen und brachte es am nächsten Tage auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung etwa 1½ Stunden lang zum gelinden Sieden. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit von nicht gelöster anorganischer Substanz (Natriumchlorid) abfiltriert und in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein weißer kristallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und gut ausgewaschen wurde.

Man erhält das Oxim so in fast quantitativer Ausbeute und schon ziemlich rein. Aus siedendem Wasser umkristallisiert, schied es sich in prachtvollen weißen Nadeln wieder aus, die bei 118° sintern und bei 122° geschmolzen sind. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig ist das s-Dinitroacetophenonoxim schon in der Kälte leicht löslich, während es durch Ligroin und Wasser erst in der Hitze gelöst wird.

Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbade getrocknet. 0,1398 g gaben bei 15,5° und 760,9 mm Druck 22,2 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5 = 225$:
 $\text{N}_3 = 18,66$

Gefunden:
18,64 %.

s-Dinitroacetophenonphenylhydrazon,

Vermischt man das in Eisessig gelöste s-Dinitroacetophenon mit einer Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin in

verdünnter Essigsäure, so scheidet sich alsbald unter lebhafter Wärmeentwicklung ein tiefroter kristallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus schon fast reinem s-Dinitroacetophenonphenylhydrazon besteht. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwieriger hingegen in Alkohol, Äther und Benzol, und sehr schwer in Ligroin; in Wasser ist er unlöslich.

Zur Analyse wurde die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie schied sich aus diesem Lösungsmittel in purpurfarbenen Nadeln wieder aus, die bei 212° schmelzen.

0,0958 g gaben bei 26° und 765,2 mm Druck 15,9 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_4 = 300$:	Gefunden:
N ₄ = 18,66	18,66 %.

Äquimolekulare Mengen des s-Dinitroacetophenons und m-Nitrobenzaldehyds (3 g : 2,15 g) wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, daß nach dem Erkalten keine Ausscheidung von Kristallen mehr erfolgte. Die Lösung wurde alsdann unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt und mehrere Wochen lang in dem geschlossenen Gefäß stehen gelassen. Das Kondensationsprodukt hatte sich dann als gelber Niederschlag abgesetzt, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen wurde.

Aus Eisessig umkristallisiert, schied sich die Verbindung als ein gelbes mikrokristallinisches Pulver wieder aus. Außer in Eisessig, ließ sich die Substanz noch in Aceton und in Essigäther lösen, während sie sich in Wasser, Alkohol und Äther als unlöslich erwies. Schmelzp. 226° .

Zur Analyse wurde das Kondensationsprodukt auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1488 g gaben 0,2848 g CO_2 und 0,0392 g H_2O .
2. 0,1296 g gaben bei 16° und 766,1 mm Druck 13,2 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_8O_7N_3 = 343$:	Gefunden:
C ₁₆ = 52,48	52,19 %
H ₈ = 2,62	2,92 „
N ₃ = 12,24	12,30 „

s-Nitroamidoacetophenon,

Dieser Körper wurde aus dem s-Dinitroacetophenon durch partielle Reduktion gemäß der folgenden Gleichung erhalten:

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{NO}_2)_2 + 3\text{SnCl}_2 + 6\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2) + 3\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

10 g des Dinitrokörpers wurden in absolutem Alkohol gelöst, und aus einem Tropftrichter wurden dazu 27 g (= 3 Mol.) wasserfreies Zinnchlorür, gelöst in gesättigter alkoholischer Salzsäure, allmählich und unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen hinzugegeben. Nach jedesmaligem Zusatz des Reduktionsmittels wurde die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch einige Zeit sich selbst überlassen war, wurde es auf dem Wasserbade gelinde ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang erwärmt, wobei seine anfangs schwach gelbe Farbe in ein tiefes Rot umschlug. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert und der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Dieses wurde mit etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser verdünnt und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das gelatinöse Schwefelzinn wurde dann abgesaugt und noch mit Wasser zur Verbesserung der Ausbeute ausgekocht.

Nachdem die Flüssigkeit im Dampfbad eingengt war, wurde die Base mit 10 prozent. Natronlauge gefällt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des über gelühter Pottasche entwässerten Lösungsmittels hinterblieb das s-Nitroamidoacetophenon in zitronengelben, konzentrisch angeordneten Nadeln. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in siedendem Wasser gelöst, woraus es sich in der gleichen Kristallform wieder ausschied. Auch Benzol und Alkohol können als Kristallisationsmittel für den Körper dienen. Die Ausbeute an dem Reduktionsprodukt betrug 50 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 156° – 158° .

Zur Analyse wurde die Verbindung auf dem Wasserbade getrocknet.

1. 0,1046 g gaben 0,2040 g CO_2 und 0,0463 g H_2O .
2. 0,1559 g gaben bei 23° und 761,2 mm Druck 21,5 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = 180$: $\text{C}_8 = 53,33$ $\text{H}_8 = 4,44$ $\text{N}_2 = 15,56$

Gefunden:

53,18 %

4,97 „

15,59 „

s-Diamidoacetophenon, $\text{s}-(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Dieser Körper wurde durch Reduktion des s-Dinitroacetophenons nach der folgenden Reaktionsgleichung erhalten:

Auf dem Wasserbade wurden 60 g 25 prozent. Salzsäure erwärmt und hierzu 2 g zerstoßenes Zinn und 0,5 g fein gepulvertes Dinitroketon hinzugefügt. Mit dem weiteren Zusatz von je 2 g Zinn und 0,5 g Keton wurde immer erst nach vorheriger Lösung der organischen Substanz fortgefahren. Nachdem auf diese Weise 20 g Zinn und 5 g Keton eingetragen waren, wurden noch 10 g Salzsäure und 8–10 g Zinn zu der Reduktionsflüssigkeit hinzugegeben und diese so lange erhitzt, bis sie nahezu farblos war. Nach dem Abgießen vom nicht gelösten Metall wurde die Flüssigkeit mit Wasser auf ungefähr 1 l verdünnt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme entzint. Der Niederschlag wurde abgesaugt und wiederholt mit Wasser ausgekocht.

Die Flüssigkeit wurde im Schwefelwasserstoffstrom auf ein geringes Volumen eingedampft, darauf mit Soda zur Fällung der Base alkalisch gemacht und diese mit Äther aufgenommen und über geglühter Potasche getrocknet. Zum Ausziehen der Base mit Äther waren wegen ihrer geringen Löslichkeit darin beträchtliche Mengen notwendig. Die Ausbeute entsprach nahezu der Theorie.

Das s-Diamidoacetophenon kristallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in hellgelben Blättchen, aus Äther in großen, derben Prismen und aus Wasser in sternförmig gruppierten Nadeln. Als Base ist die Verbindung in Säuren leicht löslich. Im feuchten Zustand ist sie sehr empfindlich und bräunt sich allmählich. Schmelzp. 133° – 134° .

Zur Analyse wurde die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,1180 g gaben 0,2460 g CO_2 und 0,0710 g H_2O .
2. 0,1564 g gaben bei $16,5^\circ$ und 768 mm Druck 24,5 ccm N.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 150$:

$\text{C}_8 = 64,00$

$\text{H}_{10} = 6,67$

$\text{N}_2 = 18,66$

Gefunden:

63,71 %

6,98 „

18,50 „

s-Diacetyldiamidoacetophenon,

s- $(\text{NH}\cdot\text{COCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

1 g des beschriebenen Diamins wurde in 10 g Eisessig gelöst und 4 Stunden lang mit 25 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit wurden Essigsäure und Anhydrid bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand, der etwas verkohlt war, mit Alkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade eingedampft und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle und aus verdünntem Alkohol durch Fällung mit Wasser erhielt ich den Körper in blendend weißen Nadeln, die bei 210° schmolzen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das s-Diacetyldiamidoacetophenon ist in Äther, Ligroin und Benzol sehr schwer, etwas leichter in Wasser löslich und sehr leicht in Alkohol und Essigäther.

Zur Analyse wurde der Körper auf dem Wasserbade getrocknet.

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 = 234$:

$\text{N}_2 = 11,96$

Gefunden:

11,83 %

Kiel, im März 1904.