

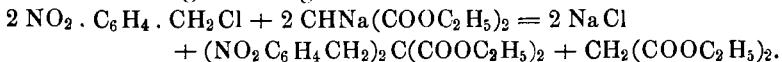
110. Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester und einige analoge Verbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. März 1895 vom Verfasser).

****o*-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester.***

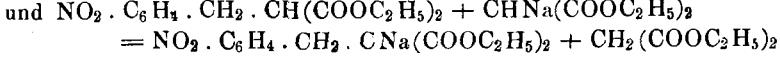
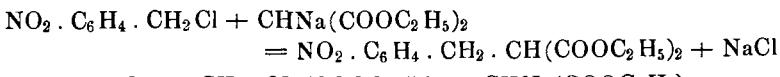
****o*-Nitrobenzylmalonsäureester***, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters ist zuerst von Lellmann und Schleich¹⁾ studirt worden. Die genannten Forscher fanden, dass man bei Anwendung gleicher Molekülen beider Verbindungen nicht den zu erwartenden *o*-Nitrobenzylmalonsäureester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, sondern unter Regenerirung freien Malonsäureesters den Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester erhält. Die Bildungsgleichung für diese Verbindung wäre folgendermaassen zu schreiben:



Diese Reaction wurde später von mir in abgeänderter Form zur Darstellung des Tetrahydro- α -naphtholinins¹⁾ benutzt. Ein solcher abnormer Reactionsverlauf lässt sich durch die Annahme erklären, dass der zuerst gebildete *o*-Nitrobenzylmalonsäureester infolge seiner stärkeren Acidität das Natriumatom des Natriummalonsäureesters an sich reisst und dass so unter Abscheidung freien Malonsäureesters eine Natriumverbindung der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ entsteht, welche sich mit einem weiteren Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid zu dem Dinitrobenzylmalonsäureester umzusetzen vermag.

War diese Erklärung richtig, so konnte man hoffen, durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Natriummalonsäureester zu dem bisher unbekannten *o*-Nitrobenzylmalonsäureester zu gelangen, denn wenn in dem durch die Gleichungen:



gekennzeichneten Zwischenstadium der Reaction die Menge des noch nicht in Reaction getretenen Natriummalonsäureesters diejenige des Nitrobenzylnatriummalonsäureesters beträchtlich überwiegt, so kann man voraussetzen, dass auch die erstere Verbindung wenigstens mit einem Theil des noch nicht in Reaction getretenen Nitrobenzylchlorids sich verbinden und so zur weiteren Entstehung von Mononitrobenzyl-ester Veranlassung geben wird. Dann aber wird das Nitrobenzylchlorid

¹⁾ Diese Berichte 20, 438.

²⁾ Diese Berichte 27, 2244.

nicht mehr ausreichen, um allen entstandenen Monoester in Diester überzuführen und ersterer wird also wenigstens zum Theil als Endproduct auftreten können.

Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt, indem das Reactionsproduct aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Natriummalonsäureester ca. zu $\frac{2}{3}$ aus Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester und zu $\frac{1}{3}$ aus *o*-Nitrobenzylmalonsäureester besteht.

Die Reaction wird in der folgenden Weise ausgeführt.

Einer Lösung von 4.6 g Natrium in 100 ccm Alkohol werden 32 g Malonsäureester zugesetzt und zu der erkalteten Lösung eine kalte 10procentige alkoholische Lösung von 17.15 g *o*-Nitrobenzylchlorid unter Wasserkühlung und beständigem Schütteln in nicht zu starkem Strahle zufiessen gelassen. Werden die Lösungen zu rasch und ohne Kühlung mit einander gemischt, so findet Erwärmung statt, welche für die Reinheit des Reactionsproducts nachtheilig ist. Die gelbrothe, durch Chlornatriumausscheidung getrübte Lösung wird sofort mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Der Neutralitätspunkt lässt sich sehr leicht daran erkennen, dass die gelbe Farbe plötzlich ganz verschwindet. Man treibt nun die Hauptmenge des Alkohols im Wasserbade ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei reichliche Mengen von Malonsäureester übergehen und wieder gewonnen werden können. Aus der wässrigen Flüssigkeit hat sich ein gelbbraunes Oel ausgeschieden, welches in Aether aufgenommen wird. Nach dem Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein rothes, oft schon mit Krystallen durchsetztes Oel. Dasselbe wird mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt und stehen gelassen. Es scheiden sich reichliche Mengen Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester krystallinisch aus. Das Filtrat davon wird im Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende rothe Oel stellt den Mononitrobenzylmalonsäureester, noch verunreinigt durch nicht ganz unbeträchtliche Antheile an disubstituirtem Ester, dar. Die vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt nur auf indirectem Wege, da der Mono-nitrobenzylmalonsäureester nicht unzersetzt destillirbar und in keiner Weise zum Erstarren zu bringen ist.

Die Ausbeute an dem Estergemisch ist, auf das angewandte Nitrobenzylchlorid berechnet, nahezu quantitativ. Bei Einhaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse werden gewonnen 8 g direct auskrystallisirter Diester und 18 g Monoester, welche aber noch ca. 2 g Diester enthalten, also im Ganzen ca. 10 g Diester und 16 g Monoester.

Reiner *o*-Nitrobenzylmalonsäureester wird erhalten durch Esterifirung der in der folgenden Abhandlung beschriebenen *o*-Nitrobenzylmalonsäure mit Alkohol und Salzsäure. Der Ester wird in

Aether aufgenommen, die Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, hell röthliches Oel, welches beim längeren Verweilen in einer Kältemischung nur zähflüssig wird, aber nicht erstarrt und auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt.

Die Analyse ergab auf Nitrobenzylmalonsäureester stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_6$.

Procente: C 56.95, H 5.76, N 4.75.

Gef. » » 56.67, » 5.84, » 4.88.



Der Ester ist durch Alkalien leicht verseifbar, die dabei entstehenden Producte sind in der folgenden Abhandlung ausführlich beschrieben. Gegen Säuren erweist er sich recht widerstandsfähig. Zur Verseifung werden je 5 g Ester mit 25 g 25 procentiger Salzsäure im Rohr 2—3 Stunden auf 140 — 150° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einer fast schwarzen, festen Masse, beim Oeffnen entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Die feste Masse wird abfiltrirt, in Ammoniak gelöst, wobei fast alle Verunreinigungen zurückbleiben, und mit Säure gefällt. Die zweimal aus Wasser umkristallisierte Säure bildete hellgelbe, breite, bis centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Gabriel und Zimmermann¹⁾ geben für die von ihnen gewonnene *o*-Nitrohydrozimmtsäure den Schmp. 113° an und beschreiben dieselbe als aus kleinen, gelben Krystallen bestehend. Diese geringen Unterschiede beruhen wohl nur auf einem verschiedenen Reinheitsgrade der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_4$.

Procente: C 55.38, H 4.62, N 7.18.

Gef. » » 55.14, » 4.74, » 7.17.

p-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester.

Die Reaction zwischen gleichen Molekülen *p*-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonsäureester lieferte Lellmann und Schleich²⁾ neben reichlichen Mengen Di-*p*-nitrobenzylmalonsäureester eine sehr geringe Ausbeute an Monoester.

Ich habe diese Reaction wiederum, wie beim *o*-Nitrobenzylchlorid beschrieben, derart ausgeführt, dass ich auf 1 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid 2 Mol. Natriummalonsäureester anwandte. Um ein Auskristallisiren des *p*-Nitrobenzylchlorids zu vermeiden, muss man eine 5 prozentige alkoholische Lösung desselben benutzen. Beim Vermischen der Lösungen entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag des

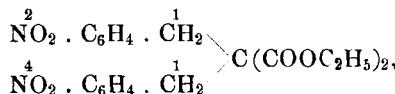
¹⁾ Diese Berichte 13, 1680.

²⁾ Diese Berichte 20, 434.

in kaltem Alkohol fast unlöslichen Di-*p*-nitrobenzylmalonsäureesters. Aus der Mutterlauge wurde der fast reine Mononitrobenzylester in derselben Weise gewonnen, wie beim *o*-Ester beschrieben. Derselbe bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert prächtige, glänzende, reinweisse Prismen, aus Ligroïn durchsichtige, farblose Säulen, welche entsprechend der Angabe von Lellmann und Schleich bei 63° schmelzen. Die Ausbeute an Monoester ist aber hier viel ungünstiger als in der Orthoreihe, indem die Menge des Diesters diejenige des Monoesters beträchtlich überwiegt.

Der so gewonnene *p*-Nitrobenzylmalonsäureester wurde zur Darstellung des bisher unbekannten

o-*p'*-Dinitrodibenzylmalonsäureesters,



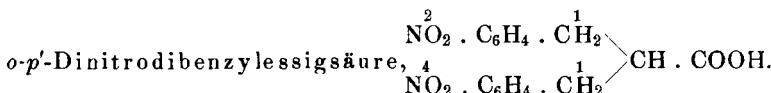
benutzt.

Dieser Ester entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn 1 Mol. *p*-Nitrobenzylmalonsäureester mit 1 Mol. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung versetzt und hierzu eine Lösung von 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in Alkohol gegeben wird. Nach kurzem Kochen tritt neutrale Reaction ein. Man setzt zur heissen Lösung Wasser, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet, lässt erkalten und kry stallisiert den entstandenen Niederschlag aus wenig absolutem Alkohol um. Der neue Ester bildet weisse Nadelchen, welche bei 101° sintern und bei 103.5° schmelzen. Er löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Aether, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroïn und in Wasser. Durch Zusatz von Ligroïn zu seiner Benzollösung erhält man ihn nach einiger Zeit in schönen, reinweissen Nadelchen.

Analyse: Ber. für C₂₁H₂₂N₂O₈.

Procente: C 58.60, H 5.12, N 6.51.

Gef. » » 58.09, » 5.15, » 6.63.



Bei 3 stündigem Erhitzen des Esters mit der 5 fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 im Rohr auf 180° erhält man die Säure als braune Krystallmasse. Man löst dieselbe in Ammoniak, filtrirt, fällt mit Säure aus und kocht den Niederschlag mit Wasser, Calciumcarbonat und Thierkohle. Die fast farblose Kalksalzlösung lässt beim Ansäuern die Säure ausfallen, welche nach einmaligen Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weichen, schwach glänzenden, kaum gefärbten Kryställchen vom Schmp. 161° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$.

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.43, » 4.47, » 8.56.

Die Gewinnung der *o*-*p*'-Dinitrodibenzyllessigsäure war für mich von besonderem Interesse, weil ich früher¹⁾ eine Säure unter diesem Namen beschrieben habe, welche als Nebenprodukt bei der Darstellung der Di-*o*-nitrobenzyllessigsäure gewonnen wurde und meiner Ansicht nach ihre Entstehung einem geringen Gehalt des von mir benutzten *o*-Nitrobenzylchlorids an der isomeren Paraverbindung verdankte. Die nun auf einem unzweideutigen Wege dargestellte Säure zeigt in ihrem Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und in ihren Salzen vollkommene Uebereinstimmung mit der früher beschriebenen Verbindung. Der scharfe Unterschied in der Löslichkeit der Kalksalze der Di-*o*- und der Di-*p*-Säure einerseits und der *o*-*p*-Säure andererseits, auf welchem die Abscheidung der letzteren nach der früheren Methode basirt war, zeigt sich auch bei der neu dargestellten Verbindung in markanter Weise. Trotzdem war die früher gewonnene Säure noch nicht ganz rein, was daraus hervorgeht, dass ihr Schmelzpunkt um 30° zu niedrig (bei 131°) gefunden wurde. Offenbar war ihr noch etwas von der isomeren Di-*o*-säure beigemengt gewesen.

Da der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester durch seine in den folgenden Abhandlungen beschriebenen mannigfaltigen Umsetzungen für mich ein erhöhtes Interesse gewann, so habe ich die Natriumverbindungen einiger dem Malonsäureester nahestehender Verbindungen auf das *o*-Nitrobenzylchlorid einwirken lassen in der Hoffnung, vielleicht in glatterer Reaction wie beim Malonsäureester zu einfach nitrobenzylirten Estern zu gelangen, welche die gleichen Umwandlungsproducte wie der *o*-Nitrobenzylmalonsäureester hätten liefern können. Diese Versuche haben nicht zu dem gewünschten Resultate geführt und sollen daher im Folgenden nur in aller Kürze wiedergegeben werden.

o-Nitrobenzylchlorid und Acetessigester.

Di-o-nitrobenzylacetessigester, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2C < \begin{matrix} COCH_3 \\ \cdot \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$.

Lässt man gleiche Moleküle Natriumacetessigester und *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken, so ist die Reaction nach 24ständigem Stehen noch nicht neutral geworden. Beim Kochen wird die Lösung dunkelbraunrot und die alkalische Reaction verschwindet. Man dampft den Alkohol ab, behandelt mit Wasserdampf, nimmt das entstandene Oel mit Aether auf, verdunstet den letzteren und versetzt mit absolutem Alkohol. Es findet reichliche Krystallausscheidung statt. Die nochmals aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung bildet weiche Nadeln-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2250.

chen vom Schmp. 103°. Sie lösen sich spielend leicht in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Eisessig, leicht in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser.

Analyse: Ber. für C₂₀H₂₀N₂O₇.

Procente: C 60.00, H 5.00, N 7.00.

Gef. » 59.69, » 5.15, » 7.02.

Es liegt also der Di-*o*-nitrobenzylacetessigester vor und die Reaction ist in derselben Weise verlaufen, wie sie sich beim Malonsäureester unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse vollzieht.

Auf etwa entstandenen Monoester wurde nicht weiter gefahndet.

o-Nitrobenzylchlorid und Cyanessigester.

Di-o-nitrobenzylcyanessigester, (NO₂.C₆H₄.CH₂)₂C^{CN}COOC₂H₅.

2 Mol. der Natriumverbindung des Cyanessigesters, mit 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid in der beim Malonsäureester angegebenen Weise condensirt, liefern ein Gemenge eines flüssigen Mononitrobenzylesters, welcher nicht weiter untersucht wurde, mit einer nicht unbeträchtlichen Menge des disubstituirten Esters. Der letztere wurde durch kalten Alkohol vom Monoester abgetrennt und aus Alkohol umkristallisiert. Aus concentrirteren Lösungen krystallisiert die neue Verbindung in kleinen, weissen, unter dem Mikroskop als Prismen erkennbaren Gebilden, verdünntere Lösungen setzen derbe, prismatische Krystalle ab. Der Ester löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Eisessig, er ist schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 81°.

Analyse: Ber. für C₁₉H₁₇N₃O₆.

Procente: C 59.53, H 4.44, N 10.97.

Gef. » 58.87, » 4.61, » 11.01.

o-Nitrobenzylchlorid und Methenyltricarbonsäureester.

Zu dieser Reaction wurde sowohl fertig gebildeter, krystallinischer Methenyltricarbonsäureester angewandt als auch eine Lösung von je einer Molekel Natriumalkoholat, Chlorkohlensäureester und Malonsäureester. In beiden Fällen bildeten sich auf Zusatz von 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid grössere Mengen von Di-*o*-nitrobenzylmalonsäureester, während sich in der Mutterlauge davon ein nicht erstarrender zweiter Ester vorsand (wahrscheinlich *o*-Nitrobenzylmalonsäureester). Es hatte also bei dieser Reaction eine Abspaltung einer Carboxäthylgruppe aus dem Methenyltricarbonsäureester stattgefunden.

Bei der vorstehenden Arbeit habe ich mich der sachkundigen und eifrigen Unterstützung meines früheren Privatassistenten, Hrn. A. Jung hahn, zu erfreuen gehabt, welchem ich dafür meinen besten Dank sage.