

In einem Falle wurde in unerwarteter Weise eine Beschleunigung der Tyrosinasewirkung durch Peroxydase für sich (ohne Hydroperoxydzusatz) beobachtet. Eine nähere Untersuchung ergab, daß die angewandte Peroxydaselösung sauer reagierte. Bei der Wiederholung des Versuches mit einer frisch dargestellten, völlig neutralen Peroxydaselösung fand, wie früher, eine Hemmung der Tyrosinase-Wirkung statt. Andererseits bewirkten Spuren von Milchsäure oder Essigsäure eine ähnliche Beschleunigung des Oxydationsprozesses, wie die säurehaltige Peroxydase. Die angewandte Tyrosinase-Fraktion zeigte einen ungemein hohen Aschegehalt (32.4 %).

Faßt man nun die Ergebnisse vorliegender Untersuchung zusammen, so kommt man zur Schlußfolgerung, daß die Wirkung der Tyrosinase von der der gewöhnlichen Oxydase, bezw. des Systems Peroxydase-Hydroperoxyd, völlig verschieden ist. Allem Anschein nach gehört die Tyrosinase zu einer besonderen Klasse von Oxydationsfermenten, deren oxydierende Wirkung sich auf Körper mit weniger labilem Wasserstoff erstreckt.

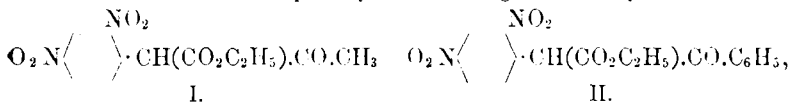
Genf, Privatlaboratorium.

91. W. Borsche: Über α -Dinitrophenyl-acetessigester und verwandte Verbindungen. I.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Februar 1903.)

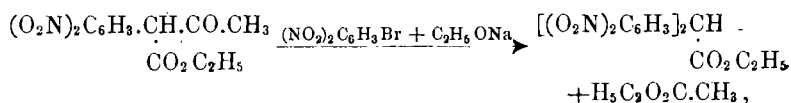
Der α -2,4-Dinitrophenyl-acetessigsäureäthylester (I) ist



zuerst auf Veranlassung von J. Wislicenus von J. Heckmann aus Natriumacetessigester und 2,4-Dinitrobrombenzol dargestellt, aber nur ziemlich flüchtig untersucht worden¹⁾. Heckmann beschränkte sich darauf, das Verhalten der neuen Verbindung gegen siedende zehnpromzentige Schwefelsäure, durch die sie in Dinitrophenyl-essigsäure, Essigsäure und Alkohol gespalten, und gegen alkoholische Kalilauge, durch die sie in komplizierter Weise zersetzt wird, zu studieren. Später wird der Ester noch einmal von V. v. Richter erwähnt. Er fand bei einer Wiederholung der Heckmannschen Versuche, daß

¹⁾ Ann. d. Chem. **220**, 128 [1883].

ein von diesem beobachtetes Nebenprodukt der Reaktion von bis dahin noch unaufgeklärter Konstitution auch erhalten wird, wenn man den fertigen Dinitrophenyl-acetessigester nochmals mit Natriumäthylat und Dinitrobrombenzol behandelt und unter Abspaltung der Acetylgruppe gebildeten 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl-essigsäureäthylester darstellt¹⁾:



das ist, soviel ich ermitteln konnte, alles, was bisher über den Dinitrophenyl-acetessigester bekannt ist.

Ich hatte nun vor einiger Zeit Gelegenheit, mich beim organisch-präparativen Unterricht davon zu überzeugen, daß diese interessante Substanz bei geeigneter Arbeitsweise leicht in größeren Quantitäten gewonnen werden kann. Das gab mir Veranlassung, mich etwas gründlicher sowohl mit ihr, wie auch mit dem auf ähnliche Weise zugänglichen 2.4-Dinitrophenyl-benzoylessigester (II) und einigen anderen, in naher Beziehung zu diesen beiden stehenden Verbindungen zu beschäftigen. Über den ersten Teil dieser Untersuchung soll im Folgenden berichtet werden; die Mitteilung der übrigen in Angriff genommenen Versuchsreihen muß einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

I. α-2.4-Dinitrophenyl-acetessigsäureäthylester [I].

Heckmann stellte den Dinitrophenyl-acetessigsäureäthylester dar, indem er Natrium-acetessigester und Dinitrobrombenzol in Alkohol löste und das Gemisch eine Woche lang bei Zimmertemperatur sich selbst überließ. Sehr viel schneller kommt man zum Ziel, wenn man folgendermaßen verfährt:

39 g Acetessigester werden mit 300 ccm Äther verdünnt und durch 6.9 g Na-Draht in die Mononatriumverbindung verwandelt. Dann fügt man eine Lösung von 30 g 2.4-Dinitrochlorbenzol [oder 38 g 2.4-Dinitrobrombenzol] in 150 ccm Äther gelöst hinzu und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade. Dabei färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelrot und scheidet neben Kochsalz die Na-Verbindung des Dinitrophenyl-acetessigesters als zähes dunkelrotes Öl ab. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in einen geräumigen Scheidetrichter übergefüllt und wiederholt zuerst mit Wasser, dann mit stark verdünnter Natronlauge extrahiert, bis die Auszüge nur noch schwach

¹⁾ Diese Berichte 21, 2470 [1888].

gefärbt sind. Auf Zusatz überschüssiger Salpetersäure liefern sie den Ester in Form eines schweren, gelben Öles, das bald erstarrt. Aus heißem Alkohol, der ihn in der Wärme ziemlich leicht, bei gewöhnlicher Temperatur aber nur sehr wenig löst, erhält man ihn in prachtvollen gelben Krystallblättern mit allen von Heckmann angegebenen Eigenschaften; Ausbeute 30–35 g [etwa 75 % der Theorie, bezogen auf die angewandte Menge Dinitrohalogenbenzol].

0.1573 g Sbst.: 0.2797 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₇N₂. Ber. C 48.62, H 4.08.

Gef. » 48.49, » 4.45.

In derselben Weise läßt sich, wenn man statt des Äthylesters der Acetessigsäure ihren Methylester anwendet, α -2.4-Dinitrophenyl-acetessigsäuremethylester, (O₂N)₂C₆H₃.CH(CO₂CH₃).CO.CH₃, gewinnen, dessen ich zu einigen, hier nicht näher zu erörternden Versuchen bedurfte. Er krystallisiert aus siedendem Methylalkohol in derben, gelben Nadeln, schmilzt bei 114° und ist in Äther erheblich schwerer löslich als die äthylierte Verbindung.

0.2216 g Sbst.: 0.3822 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

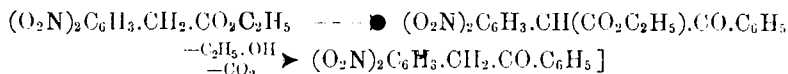
C₁₁H₁₀O₇N₂. Ber. C 46.78, H 3.57.

Gef. » 47.04, » 3.72.

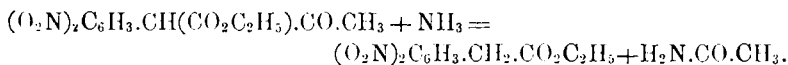
Dinitrophenyl-acetessigsäureäthylester gibt in alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine blutrote Färbung. Gegen wäßrige Alkalilauge, deren er zu völliger Lösung mehr als die berechnete Menge bedarf, ist er ziemlich beständig: 1 g wurde nach 24-stündigem Stehen mit 25 ccm vierprozentiger Kalilauge von Zimmertemperatur fast vollständig zurückgewonnen. Bei längerer Einwirkung derselben erleidet er jedoch eine allmähliche Zersetzung. Sehr schnell tritt diese, wie schon Heckmann gefunden hat, ein, wenn man ihn in alkoholischer Lösung mit Alkali zusammenbringt oder ihn damit erwärmt. In ätherischer Lösung wird er durch Natriummetall oder -äthylat nur in die Natriumverbindung übergeführt, im übrigen aber auch bei längerem Kochen nicht merklich angegriffen. Leider gelang es mir nicht, diese Beobachtung zur Darstellung α -alkylierter Dinitrophenyl-acetessigester zu verwerten, da weder Jodäthyl noch Benzylchlorid sich in ätherischer Lösung mit Natrium-dinitrophenylacetessigester umsetzten. Auch aus α -Alkylacetessigestern und Dinitrobrombenzol ließen sich bisher keine solchen gewinnen.

Wenn man Dinitrophenyl-acetessigester in absolutem Äther löst und unter Kühlung trocknes Ammoniakgas einleitet, tritt zunächst eine dunkelrote Färbung auf, die aber bald wieder verschwindet, während sich gleichzeitig farblose Öltröpfchen an den Gefäßwänden absetzen. Sie erstarren nach einiger Zeit zu langen Nadeln von Acetamid. Die davon abgossene Mutterlauge hinterläßt bei frei-

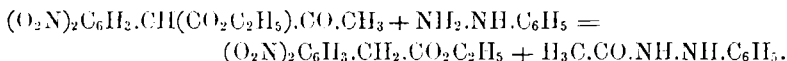
williger Verdunstung ein schwach gefärbtes zähes Öl, das durch Aufnehmen mit wenig Äther von dem Rest des Acetamids befreit und durch sein Verhalten beim Benzoylieren und Verseifen [es lieferte dabei reichlich ω -2,4-Dinitrophenyl-acetophenon:



als 2,4-Dinitrophenyl-essigsäureäthylester charakterisiert wurde. Dinitrophenyl-acetessigester wird also durch Ammoniak in derselben Weise wie die α -acylierten Acetessigester entacetyliert:

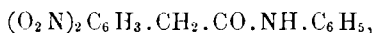


In derselben Weise verläuft auch die Reaktion zwischen Dinitrophenyl-acetessigester und Phenylhydrazin. Es entsteht dabei kein Pyrazolonderivat, sondern neben Dinitrophenyl-essigester α -Acetylphenyl-hydrazin:



6 g Ester wurden in 120 ccm Äther gelöst, 2,5 g Phenylhydrazin hinzugefügt und das Reaktionsgemisch nach eintägigem Stehen freiwilliger Verdunstung überlassen. Dabei blieben farblose, von einem bräunlichen Öl durchtränkte Krystallblättchen zurück. Sie wurden auf Ton abgepreßt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; sie erwiesen sich danach durch Eigenschaften und Zusammensetzung als Essigsäure-phenylhydrazid.

Ähnlich wie Ammoniak und Phenylhydrazin wirkt endlich auch Anilin auf den Ester ein. Es läßt ihn zwar in alkoholischer oder ätherischer Lösung auch bei mehrstündigem Erwärmen unangegriffen. Kocht man ihn aber mit der vier- bis fünffachen Menge der Base einige Minuten und trägt die Schmelze nach dem Erkalten in überschüssige, 10-prozentige Essigsäure ein, so fällt ein dunkelbraunes Öl aus, das sich, mit etwas Alkohol digeriert, größtenteils in silberglänzende Krystallblättchen verwandelt. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 181° und sind ihrer Zusammensetzung nach 2,4-Dinitrophenyl-acetanilid,



augenscheinlich aus primär gebildetem Dinitrophenylessigester durch die Einwirkung des siedenden Anilins entstanden.

0.1788 g Sbst.: 0.3693 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . -- 0.1528 g Sbst.: 29.5 ccm N (22° , 746 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 55.87, H 3.68, N 13.99.

Gef. » 56.33, » 3.83, » 14.11.

Ich habe soeben erwähnt, daß sich Natriumdinitrophenyl-acetessigester in ätherischer Suspension nicht mit Halogenalkylen umsetzt. Um so überraschender war es mir, zu finden, daß er unter denselben Bedingungen mit Benzoylchlorid außerordentlich leicht unter Bildung einer schön krystallisierenden Benzoylverbindung reagiert. Bei ihrer Darstellung verfuhr ich folgendermaßen:

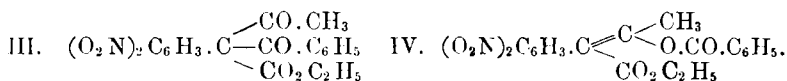
6 g Dinitrophenyl-acetessigester wurden in 120 ccm siedenden Äthers gelöst, 0.46 g Natrium in 8 ccm Alkohol und dann sofort 2.9 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Mischung entfärbt und hatte einen reichlichen, gelblich-weißen Niederschlag abgeschieden. Er wurde abfiltriert und durch Auswaschen mit Wasser vom Kochsalz befreit. Das ätherische Filtrat gab an verdünnte Natronlauge 0.8 g unangegriffenen Ausgangsmaterials ab und hinterließ danach beim Verdunsten noch etwa 1 g Benzoat, das mit der Hauptmenge zusammen aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert wurde; Ausbeute an reinem Produkt etwa 7 g gelbliche, rhombische Krystallblättchen vom Schmp. 142—143°.

0.1726 g Subst.: 0.3613 g CO₂, 0.0642 g H₂O.

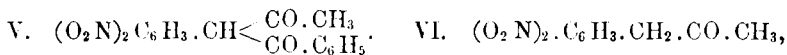
C₁₉H₁₆O₈N₂. Ber. C 56.97, H 4.03.

Gef. » 57.09, » 4.16.

Für die Formulierung der Verbindung kommen zwei verschiedene Möglichkeiten in Betracht; sie kann sich entweder von der Keton- oder von der Enolform des Esters ableiten:



Bei der Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung müßte das Kohlenstoffderivat Dinitrophenylbenzoylacetone [V], liefern,



die O-Verbindung dagegen Benzoesäure und Dinitrophenylacetone. Der Versuch wurde in der weiter unten, bei der Darstellung des Dinitrophenylacetons, beschriebenen Weise ausgeführt und bewies, daß der Ester in der Enolform reagiert hatte; er ergab neben Benzoesäure Dinitrophenylacetone in der theoretisch zu erwartenden Menge.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu erwähnen, daß die Verwendung von Pyridin an Stelle des Natriumalkoholats, die im allgemeinen die Bildung von O-Acylderivaten der β -Ketonsäureester begünstigt, sich im vorliegenden Fall insofern als unzweckmäßig erwies, als das so dargestellte Benzoat auf keine Weise in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung der

äquimolekularen Quantität Dinitrophenyl-acetessigester in überschüssigem Pyridin resultierte ein zähes, gelbliches Öl, das auch nach dem Impfen mit einem Kryställchen des festen Benzoats nicht erstarren wollte; beim Verseifen mit Schwefelsäure gab es jedoch die normale Ausbeute an Dinitrophenylaceton.

Einige Versuche, das *O*-Benzoat durch längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (auf 170–180°) oder durch Kochen mit Kaliumcarbonat und Essigester¹⁾ in das Kohlenstoff-Isomere umzulagern, hatten keinen Erfolg. Das Ausgangsmaterial wurde fast völlig unverändert zurückgewonnen.

Auch mit aromatischen Diazoverbindungen reagiert Dinitrophenyl-acetessigester allem Anschein nach in der Enolform. Wenn man ihn in überschüssiger Alkalilauge löst und bei 0° langsam das berechnete Quantum Diazobenzolchloridlösung hinzuließen läßt, scheidet sich, ohne jede Gasentwicklung, ein eigelber, feinflockiger Niederschlag ab, der sich bei Zimmertemperatur ziemlich rasch dunkel färbt und zersetzt. Von Äther wird er spielend leicht aufgenommen; beim Verdunsten desselben bleibt ein zähflüssiges, dunkelrotes Öl zurück, das ich bisher nicht zum Krystallisieren bringen konnte. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Essigsäure löst es sich unter lebhafter Gasentwicklung. Aus der essigsäuren Lösung scheiden sich beim Verdünnen nach einiger Zeit schöne, orangerote Nadeln vom Schmp. 166–167° ab, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Auch über das Verhalten des Dinitrophenyl-acetessigesters bei der Reduktion, die besonders bequem mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff²⁾ gelingt, habe ich bis jetzt nur einige orientierende Versuche angestellt. Man erhält zunächst eine Zinndoppelverbindung des Reduktionsprodukts und daraus beim Zerlegen mit Schwefelwasserstoff ein in schönen, farblosen Nadelchen krystallisierendes Chlorhydrat; die diesem zugrunde liegende Base schmilzt bei ca. 220°; sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder besser einer Mischung von Essigester und Toluol in feinen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen, und liefert beim Benzoylieren in Pyridin ein auch in siedendem Alkohol nur schwierig lösliches Benzoat vom Schmp. 170°.

II. 2,4-Dinitrophenyl-aceton, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Ich habe schon weiter oben erwähnt, daß Dinitrophenyl-acetessigester durch Alkalien je nach den äußeren Bedingungen entweder überhaupt nicht angegriffen oder aber sogleich in tiefgreifender Weise ver-

¹⁾ cf. Claisen, diese Berichte **33**, 3778 [1900].

²⁾ Thiele, Ann. d. Chem. **305**, 114 [1899].

ändert wird. Versuche zur Gewinnung des Dinitrophenylacetons müssen also, wenn sie Aussicht auf Erfolg haben sollen, in saurer Lösung vorgenommen werden. Heckmann kochte deshalb den Ester längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei trat aber ausschließlich »Säurespaltung« ein, statt des Ketons resultierten Essigsäure und Dinitrophenylessigsäure. Die »Ketonspaltung« erreicht man in sehr einfacher Weise, wenn man nicht verdünnte, sondern konzentrierte Schwefelsäure verwendet und folgendermaßen verfährt:

12 g Ester werden in 72 ccm kalter Schwefelsäure gelöst und der Lösung ohne Kühlung 24 ccm Wasser hinzugefügt. Die Mischung bleibt klar, das abgespaltene Kohlendioxyd entweicht unter lebhaftem Aufschäumen. Wenn die Gasentbindung vorüber ist, gießt man in 400 ccm Eiswasser. Dabei scheidet sich das Keton als bräunliches, schnell erstarrendes Öl ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in prachtvollen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 75°. Ausbeute 8—9 g.

0.2263 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1597 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 750 mm).

C₉H₈O₃N₂. Ber. C 48.18, H 3.60, N 12.53.

Gef. » 48.28, » 3.77, » 12.60.

Dinitrophenylaceton wird von verdünnter Alkalilauge mit blutroter Farbe aufgenommen, erleidet aber dabei eine irreversible Veränderung. Säuren fällen aus der Lösung kein Keton, sondern rostfarbene Flocken einer neuen, noch nicht untersuchten Verbindung. Mit Benzaldehyd läßt es sich weder durch Alkali, noch durch mehrstündiges Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure, die von Wallach in ähnlichen Fällen mit so gutem Erfolg als Kondensationsmittel angewendet worden ist¹⁾, vereinigen; durch Pyridin wurde bei einstündigem Erhitzen auf 165° neben viel Schmierem eine geringe Menge eines bei 156—157° schmelzenden Produktes (braune Krystallkörner aus Alkohol) erhalten, in dem vielleicht die gesuchte Benzalverbindung vorliegt. In alkoholischer Lösung mit *p*-Nitrosodimethylanilin und Natriumcarbonat einige Stunden gekocht, liefert es in wenig befriedigender Ausbeute eine Substanz, die aus Essigester in dunklen, grün schillernden Nadelchen krystallisiert, sich bei 193—195° zersetzt und auch sonst in ihren Eigenschaften eine so weitgehende Ähnlichkeit mit dem *p*-Dimethylamidoanil des 2.4-Dinitrobenzaldehyds²⁾ zeigt, daß unter den angewandten Bedingungen die Acetylgruppe des Dinitrophenylacetons abgespalten und letztere Verbindung entstanden zu sein scheint.

¹⁾ cf. Chem. Zentralbl. 1908, I, 637.

²⁾ Sachs, diese Berichte 35, 1227 [1902].

Dinitrophenylaceton-phenylhydrazon,
 $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

2.2 g Keton werden in 30 ccm Alkohol gelöst, 1.2 g Phenylhydrazin und einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt. Die Mischung färbt sich erst rotbraun und trübt sich milchig, scheidet dann rote Öltröpfchen ab und erstarrt schließlich zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. $124-125^\circ$, die sich aber beim Aufbewahren ziemlich schnell zersetzen.

0.1514 g Sbst.: 24 ccm $\tilde{\text{N}}$ (20° , 751 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.83.

α -2.4-Dinitrophenyl- β -propen- β -ol-benzoat,
 $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2$.

2.2 g Dinitrophenylaceton wurden in 16 ccm Pyridin gelöst, 1.5 g Benzoylchlorid hinzugefügt und nach eintägigem Stehen in 100 ccm 20-prozentige Essigsäure eingetragen. Dabei schied sich ein bräunliches Öl ab, das nur sehr allmählich fest wurde. Der erstarrte Anteil wurde durch Aufstreichen auf Ton vom flüssig gebliebenen getrennt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Er bildete schließlich hellgelbe, um 90° schmelzende Nadelchen von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

0.2027 g Sbst.: 0.4375 g CO_2 , 0.0690 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 58.50, H 3.60.

Gef. » 58.79, » 3.80.

Die Konstitution der Verbindung ergibt sich aus ihrer Widerstandsfähigkeit gegen alkoholisches Alkali, das sie erst bei längerem Stehen langsam rötlich färbt, und gegen Phenylhydrazin, durch das sie weder bei Zimmertemperatur noch bei Wasserbadtemperatur verändert wird.

2.4-Dinitrophenyl-aceton und Diazobenzol:
 α -Phenylhydrazon des α -2.4-Dinitrophenyl- α,β -propanions,
 $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

4 g Dinitroketon werden in 160 ccm Alkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und darauf mit einer konzentrierten, wäßrigen, aus 2.5 g Anilin bereiteten Lösung von Diazobenzolchlorid und 13 g krystallisiertem Natriumacetat vermischt; die Mischung, die sich alsbald orange färbt, wird 12 Stunden im Eisschrank sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das Kupplungsprodukt vollständig abgeschieden. Es ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig oder Essigester.

Wenn man es in letzterem löst, das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt und verdunsten läßt, erhält man es in prächtigen, orangeroten Nadeln, die sich bei 201—202° unter lebhafter Gasentwicklung verflüssigen.

0.1593 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅N₄. Ber. C 54.84, H 3.66.

Gef. » 55.07. » 4.00.

Wenn man die Verbindung in Eisessig löst und mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin versetzt, krystallisiert nach wenigen Minuten das Bis-phenylhydrazon des Acetyl-2.4-dinitrobenzoyls in fast schwarzen, lebhaft glänzenden, flachen Nadelchen aus, die beim Zerreiben ein dunkelrotes Pulver geben, von keinem der üblichen organischen Solvenzien in nennenswerter Menge aufgenommen werden und sich bei 206° zersetzen.

0.1510 g Sbst.: 26.8 ccm N (20°, 749 mm).

C₂₁H₁₈O₇N₆. Ber. N 20.14. Gef. N 19.92.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Acetyldinitrobenzoyl- α -phenylhydrazon, wenn man seiner alkoholischen Lösung einen Tropfen Alkalilauge hinzufügt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst fast schwarz, wird aber nach einigen Minuten wieder heller und schließlich schwach rötlich. Auf Wasserzusatz scheidet sich jetzt nicht mehr das Ausgangsmaterial, sondern eine neue Verbindung aus, von der ich mir eine etwas größere Menge in folgender Weise bereitete:

2 g Hydrazon wurden in 300 ccm siedendem Alkohol gelöst und soviel 20-prozentige Natronlauge hinzugetropt, daß nach Wiederaufhellung des Gemisches weiterer Alkalizusatz keine Farbenänderung mehr hervorrief. Dann wurde mit Wasser verdünnt, bis eben eine bleibende Fällung entstand, und erkalten gelassen. Dabei krystallisierten lange, feine Nadeln aus, schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform; aus einem Gemisch beider Lösungsmittel erhielt ich sie in dünnen, hellgrünen, stark glänzenden Prismen vom Schmp. 183—184°.

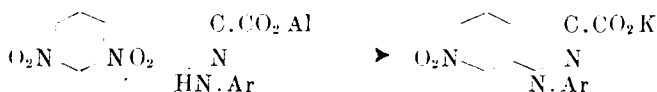
0.1757 g Sbst.: 0.4106 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₃N₃. Ber. C 64.00, H 3.94.

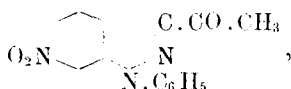
Gef. » 63.74, » 3.94.

Die Verbindung ist also aus dem Phenylhydrazon C₁₅H₁₂O₅N₄ durch Abspaltung von NO₂H entstanden — das beweist nicht nur das Ergebnis der Analyse, sondern auch das Verhalten des Salzzückstandes, den man beim Eindampfen der alkalischen Reaktionsflüssigkeit bekommt; er löst sich nämlich beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure unter lebhafter N₂O₃-Entwicklung. Ein vollständiges Ana-

logon dieser eigentümlichen Reaktion hat, wie ich bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur fand, V. Meyer bei den Arylhydrazonen des 2,4-Dinitrophenyl-glyoxylsäureesters beobachtet¹⁾; sie liefern, in alkoholischer Lösung mit Alkali behandelt, die Kaliumsalze der *m*-Nitro- α -arylindazol- γ -carbonsäuren:



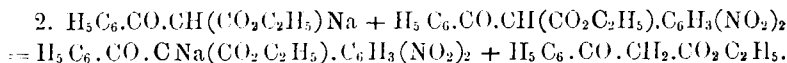
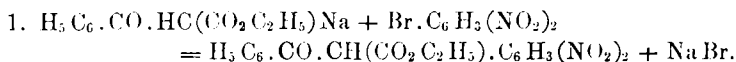
In dem von mir aufgefundenen Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ dürfte demnach *m*-Nitro- α -phenyl- γ -acetyl-indazol,



vorliegen.

III. α -2,4-Dinitrophenyl-benzoylessigester und 2,4-Dinitrophenyl-acetophenon.

Die Reaktion zwischen Dinitrobroombenzol und Na-Benzoylessigester verläuft ebenso wie bei Anwendung von Na-Acetessigester in der Weise, daß sich die eine Hälfte der Na-Verbindung mit dem Halogenbenzol unter Abscheidung von Halogennatrium vereinigt und der resultierende α -Dinitrophenyl- β -ketonsäureester dann als stärkere Säure den Rest des Na-Benzoylessigesters zerlegt:



Man läßt deshalb am besten auch in diesem Fall nur ein Mol, Dinitrobroombenzol auf zwei Mol. der Na-Verbindung einwirken.

Die Umsetzung vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Komponenten (8 g Benzoylessigester, 0.92 g Natrium, 5 g Dinitrobroombenzol) in Alkohol (ca. 150 ccu) gelöst einige Tage sich selbst überläßt. Man erhält dann beim Verdünnen mit Wasser eine klare, dunkelrote Lösung und aus ihr beim Ansäuern ein schweres hellgelbes Öl, das, mit Äther aufgenommen und mit konzentrierter Schwefelsäure verseift, 4.6 g (statt der theoretisch zu erwartenden 5.7 g) reines Dinitrophenyl-acetophenon liefert. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man wie bei der Darstellung des Dinitrophenyl-acetessigesters verfährt und die Reaktion in äthe-

¹⁾ Diese Berichte **22**, 319 [1889].

rischer Lösung und bei Wasserbadtemperatur vor sich gehen läßt. Das Reaktionsprodukt bildet aber auch unter diesen veränderten Bedingungen wieder nur eine zähe Flüssigkeit, augenscheinlich ein Gemisch von Dinitrophenyl-benzoylessigester mit unangegriffenem Ausgangsmaterial, aus dem ich ersteren bisher nicht in reinem Zustande isolieren konnte.

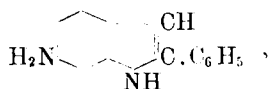
ω -2.4-Dinitrophenyl-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_3(NO_2)_2$, scheidet sich in allmählich erstarrenden, bräunlichen Öltropfen ab, wenn man 10 g rohen Dinitrophenyl-benzoylessigester in 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure ohne Kühlung mit 10 ccm Wasser vermischt und nach dem Aufhören der CO_2 -Entwicklung in Eiswasser einrührt. Das Rohprodukt wird durch Extraktion mit wenig Alkohol, von dem es auch in der Wärme nur schwierig aufgenommen wird, von färbenden Verunreinigungen befreit und einige Male aus Chloroform + Alkohol umkrystallisiert. So bekommt man es in feinen, farblosen Nadeln, die bei $136-137^\circ$ schmelzen und mit verdünnter Natronlauge übergossen nur langsam mit rotvioletter Farbe in Lösung gehen.

0.1566 g Sbst.: 0.3382 g CO_2 , 0.0511 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_5N_2$. Ber. C 58.71, H 3.52.

Gef. » 58.90, » 3.65.

Wenn man Dinitrophenyl-acetophenon (3 g) in Thielesche Zinnchlorürlösung (60 ccm) einträgt, löst es sich schnell unter starker Erwärmung, und nach einiger Zeit beginnt das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes auszukrystallisieren. Es liefert, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff behandelt, farblose Blättchen von salzsaurem α -Phenyl-3-amido-indol,



die sich gut aus heißer Salzsäure umkrystallisieren lassen, sich aber an der Luft rasch grün färben und zersetzen. Noch empfindlicher ist, namentlich in feuchtem Zustande, das Phenylamidindol selbst. Seine Isolierung gelang aber auf folgende Weise:

Das einmal umkrystallisierte Chlorhydrat wurde in einem Scheidetrichter in Wasser suspendiert, mit Essigester überschichtet, darauf die Base durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt und durch kräftiges Durchschütteln extrahiert. Dann wurde die Esterschicht, die dunkelrot gefärbt war und prächtig blau fluorescierte, abgehoben, über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und der Essigester in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre größtenteils abdestilliert. Aus dem Rest setzte sich das Indol beim Erkalten in rötlichen (in ganz reinem Zu-

le jedenfalls farblosen) Kryställchen ab. Sie wurden mit Äther, in dem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich sind, gewaschen, im CO_2 -Strom getrocknet und sogleich analysiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 240° .

0.1432 g Subst.: 0.5112 g CO_2 , 0.0938 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 80.70, H 5.81.

Gef. » 80.49, » 6.05.

92. A. Windaus und A. Welsch: Über die Phytosterine des Rüböls.

[Aus der Medic. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

Vor einigen Jahren haben Windaus und Hauth¹⁾ eine Methode angegeben, nach welcher das für einheitlich angesehene Phytosterin der Calabarbohne in zwei Bestandteile zerlegt werden kann, in das Stigmasterin, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ oder $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, das in Form seines Acetats 2 Mol. Brom addiert, und in das Sitosterin, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, das nur 1 Mol. Brom aufzunehmen vermag. Seitdem ist eine Reihe von Phytosterinen nach diesem Verfahren auf ihre Einheitlichkeit geprüft worden. Hierbei haben sich bisher die folgenden Resultate ergeben: Im Leinöl²⁾ ist nur Sitosterin enthalten; ein stigmasterinartiger Körper, d. h. ein Phytosterin, dessen Acetat ein schwer lösliches Tetra-bromacetat gibt, fehlt darin. Dasselbe scheint für das Baumwoll-samenöl³⁾, sowie für das Lorbeerfett⁴⁾ zu gelten. Das von Power und Tutin in *Lippia scaberrima*⁵⁾ aufgefundene Phytosterin ist ebenfalls einheitlich und nach einer krystallographischen Untersuchung von Prof. Jäger (Groningen) mit Sitosterin identisch. Dagegen enthalten, wie Matthes und seine Mitarbeiter beobachteten, sowohl Kakaofett⁶⁾ als auch Cocosöl⁷⁾ ein Gemisch von Phytosterinen, die sich gegenüber Brom genau wie Stigmasterin und Sitosterin verhalten. Ob indessen Identität oder nur eine weitgehende Ähnlichkeit vorliegt, ist nicht festgestellt worden. Im Anschluß an ihre Untersuchungen weisen Matthes und Ackermann

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4378 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3682 [1907].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1908**, II 1519.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. **246**, 174 [1908].

⁵⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 342 [1907].

⁶⁾ Diese Berichte **41**, 19 und 1591 [1908].

⁷⁾ Diese Berichte **41**, 2000 [1908].