

**204. W. Borsche: Über  $\alpha$ -Dinitrophenyl-acetessigester und verwandte Verbindungen. II<sup>1)</sup>.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 31. März 1909.)

Die »negative Natur der Phenylgruppe«, ihre Fähigkeit, sich mit Hydroxyl zu Verbindungen von saurem Charakter zu vereinigen, kommt bei den nicht substituierten Koblenwasserstoffradikalen der aromatischen Reihe bekanntlich nur in geringem Maße zum Ausdruck. Sie läßt sich aber durch Einführung geeigneter Substituenten, namentlich von Nitrogruppen, erheblich verstärken, und man gelangt so schließlich zu Substanzen, die sich in vieler Beziehung wie die echten, carboxyltragenden, organischen Säuren verhalten. Mit anderen Worten, der Ersatz von Wasserstoff im Wasser durch Nitroaryl ( $\text{NO}_2$ )<sub>x</sub>Ar-- hat denselben Effekt, wie seine Substitution durch das Radikal einer organischen Säure, R.CO--.

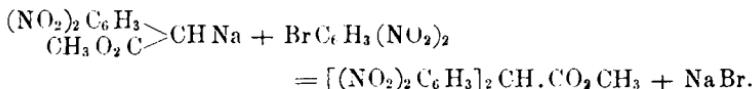
Man kann nun diese Betrachtungsweise verallgemeinern und auch andere Körper, die Nitroaryl an Stelle von Wasserstoff enthalten, mit den entsprechenden Acylderivaten in Parallele setzen. So müßten z. B. die Nitrokohlenwasserstoffe ( $\text{NO}_2$ )<sub>x</sub>Ar.CH<sub>2</sub>.R in der Reaktionsfähigkeit der CH<sub>2</sub>-Gruppe den Ketonen R.CO.CH<sub>2</sub>R, die Ester der Nitrophenylessigsäuren ( $\text{NO}_2$ )<sub>x</sub>Ar.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>R den  $\beta$ -Ketonsäureestern R.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>R nahe kommen. Daß ersteres tatsächlich der Fall ist, ist in den letzten Jahren von Reißert, Thiele, Sachs und anderen Forschern experimentell bewiesen worden. Ob auch die zweite Folgerung zutrifft, ob der von der Theorie vorausgesagte Parallelismus zwischen Nitrophenylessigestern und  $\beta$ -Ketonsäureestern wirklich existiert, ließ sich an der Hand des bisher darüber vorliegenden geringen Beobachtungsmaterials noch nicht sicher entscheiden. Ich habe darum bei der Weiterführung meiner Studien über den  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenyl-acetessigester und verwandte Verbindungen, die mich zunächst aus anderen Gründen, zur Gewinnung von Kontrollpräparaten, zu einer erneuten Untersuchung der 2,4-Dinitrophenylessigsäure veranlaßten, auch nach dieser Richtung Versuche angestellt. Und zwar habe ich zunächst das Verhalten des 2,4-Dinitrophenylessigsäuremethylesters bei der Alkylierung und Acylierung, bei der Einwirkung salpetriger

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Diese Berichte **42**, 601 [1909]. Von Hrn. A. Reißert wurde ich liebenswürdigerweise darauf aufmerksam gemacht, daß das von mir bei dieser Gelegenheit flüchtig erwähnte Reduktionsprodukt des 2,4-Dinitrophenylacetessigesters vom Schmelzpunkt ca. 220° bereits von ihm und Heller dargestellt und beschrieben worden ist (diese Berichte **37**, 4364 [1904]).

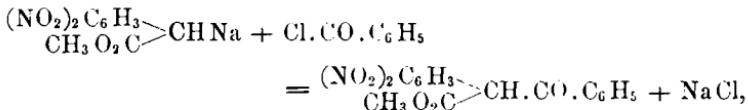
Säure und bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden etwas eingehender studiert.

Die Alkylierungs- und Acylierungsversuche mußten natürgemäß bei Anwesenheit von Alkali vorgenommen werden. Daß ihr Verlauf unter diesen Umständen durch intramolekular sich abspielende Nebenreaktionen zwischen Methylen und Nitrogruppen kompliziert und beeinträchtigt werden würde, ließ sich nach den bei anderen 2.4-Dinitroalkylbenzolen gemachten Erfahrungen erwarten und hat sich auch durchaus bestätigt. Dazu kommt, daß die Derivate des Dinitrophenylessigsäuremethylesters wie ihre Muttersubstanz zwar in reinem Zustande meist ausgezeichnet krystallisieren, diese angenehme Eigenschaft aber häufig schon durch verhältnismäßig geringe Mengen von Verunreinigungen einbüßen und dann von diesen kaum zu trennen sind. So haben mir meine Versuche bisher nur in zwei Fällen ein befriedigendes Resultat gegeben:

2.4-Dinitro-brombenzol setzt sich bei Zimmertemperatur mit einer alkoholischen Lösung von Natrium-dinitrophenylessäuremethylester ziemlich glatt zu 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl-essigsäuremethylester um:



Benzoylchlorid liefert unter denselben Bedingungen reichlich  $\alpha$ -Dinitrophenyl-benzoyl-essigsäuremethylester:



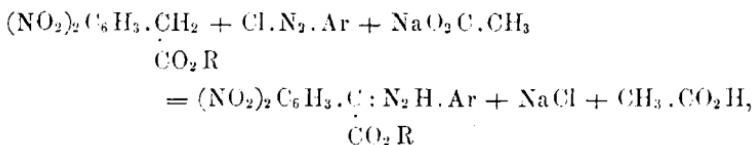
der durch Überführung in das neulich bereits beschriebene  $\omega$ -2.4-Dinitrophenyl-acetophenon,  $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ , leicht identifiziert werden konnte.

Bei den übrigen Versuchen, bei denen Isovalerylchlorid, Benzolsulfochlorid, Benzylchlorid,  $\omega$ -Bromacetophenon und Bromessigester in Anwendung kamen, wurde der Dinitrophenylessigester zum Teil unverändert zurückgenommen, zum Teil in undefinierbare harzige Produkte umgewandelt.

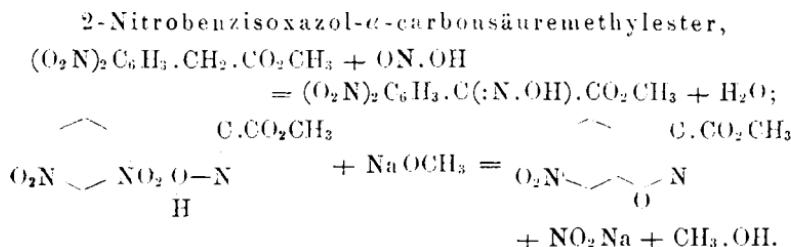
V. und A. Meyer haben schon vor längerer Zeit beobachtet<sup>1)</sup>), daß sich Diazoverbindungen mit Dinitrophenylessigester in essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 535 [1887]; **21**, 1307 [1888].

saurer Lösung zu Dinitrophenyl-glyoxylsäureester-arylhydrazenen vereinigen:



sich aber vergeblich bemüht, ihn auf ähnlichem Wege durch salpetrige Säure in Dinitrophenylglyoxylsäureesteroxim zu verwandeln. Ich habe gefunden, daß sich diese Reaktion unter bestimmten Bedingungen, nämlich wenn man den Ester in alkoholischer Lösung mit Isoamylnitrit und Natriumnäthylat nitrosiert, ohne Schwierigkeit verwirklichen läßt. Sie bleibt aber, wie in anderen Fällen, in denen sich in Orthostellung zur Carboximidogruppe am Benzolkern ein leicht abspaltbares Atom oder Radikal befindet, unter diesen Verhältnissen nicht bei der Bildung des Oximidoesters stehen. Vielmehr wird durch das vorhandene Alkali sogleich wieder in anderer Richtung salpetrige Säure aus dem Molekül herausgenommen, und es resultiert eine bicyclische Verbindung:

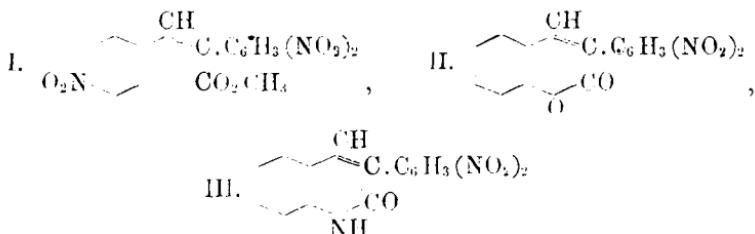


Einige orientierende Versuche zeigten mir, daß sich so auch andere, ähnlich konstituierte Verbindungen, z. B. 2,4-Dinitrophenylacetone, in Benzisoxazole verwandeln lassen, so daß hier ein gangbarer Weg zu diesen wegen ihrer Reaktionsfähigkeit in theoretischer wie in praktischer Beziehung gleich interessanten, aber bisher nur schwierig zu beschaffenden Körpern erschlossen zu sein scheint.

Schließlich noch einige Worte über die Kondensation des **Dinitrophenylessigesters** mit aromatischen Aldehyden, die man am besten nach dem zuerst von Thiele und Escales<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, durch kurzes Erhitzen äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten bei Gegenwart von etwas Piperidin, vornimmt. Auch hier vereitelte mangelnde Neigung zum Krystallisieren

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2842 [1901].

in einigen Fällen, unter anderem gerade bei dem einfachsten Beispiel, dem  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenyl-zimtsäureester [aus Dinitrophenylessigester und Benzaldehyd] die Reindarstellung der Reaktionsprodukte. Sie gelang aber beim  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenyl- $p$ -nitrozimtsäuremethylester [aus 2,4-Dinitrophenylessigsäuremethylester und  $p$ -Nitrobenzaldehyd (I)], beim  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenyl-cumarin [aus 2,4-Dinitro-



phenylessigsäuremethylester und Salicylaldehyd (II)] und beim  $\beta$ -2,4-Dinitrophenyl-carbostyrol [aus 2,4-Dinitrophenylessigsäuremethylester und  $\alpha$ -Aminobenzaldehyd (III)], die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol durch Auskochen mit diesem Lösungsmittel leicht von den die Krystallisation hemmenden Verunreinigungen befreit werden können. Namentlich die Cumarinbildung verläuft ganz überraschend elegant, nicht nur mit dem  $\alpha, p$ -Dinitro-, sondern auch mit  $\alpha$ - und mit  $p$ -Mononitrophenylessigester, auf deren Verhalten bei dieser und den übrigen, oben erwähnten Reaktionen ich aber erst bei späterer Gelegenheit ausführlicher eingehen möchte.

#### Experimentelles.

##### 2,4-Dinitrophenyl-essigsäure und 2,4-Dinitrophenyl-essigsäuremethylester<sup>1)</sup>.

56 g Phenylsäure werden in 240 ccm Schwefelsäure gelöst resp. suspendiert. Dazu wird langsam unter gutem Umrühren eine Mischung von 120 ccm Schwefelsäure und 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) gefügt und durch Wasserkühlung verhindert, daß während dieser Operation die Temperatur 60° überschreitet. Man überläßt das Ganze eine Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, gießt dann in 2 l Eiswasser und saugt nach einiger Zeit die in feinen gelblichen Krystallnadelchen abgeschiedene rohe Dinitrophenylsäure ab. Die Ausbeute daran beträgt gewöhnlich 70—80 g.

<sup>1)</sup> cf. über Dinitrophenylsäure auch Radziszewski, diese Berichte **2**, 210 [1869]; **3**, 648 [1870]; Gabriel und R. Meyer, diese Berichte **14**, 823 [1881]; Heckmann, Ann. d. Chem. **220**, 134 [1883]; über den Methylester V. und A. Meyer, diese Berichte **21**, 1304 [1888].

Der Schmelzpunkt der reinen Dinitrophenylessigsäure wird in der Literatur zu  $160^\circ$  angegeben. Die auf die oben beschriebene Weise dargestellte Substanz bildete nach dreimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser fast farblose Nadelchen, die, im Exsiccator getrocknet, nach vorherigem Sintern bei  $179-180^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_8H_6O_6N_2$ .

0.2200 g Sbst.: 0.3410 g  $CO_2$ , 0.0580 g  $H_2O$ .

$C_8H_6O_6N_2$ . Ber. C 42.45. H 2.68.

Gef. » 42.27, » 2.95.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt gingen sie, wie das von Radziszewski und Heckmann untersuchte, niedriger schmelzende Präparat, ganz analog den in freiem Zustande unbeständigen  $\beta$ -Ketonsäuren, unter Kohlensäure-Abspaltung in 2,4-Dinitro-toluol vom Schmp.  $70-71^\circ$  über, dessen Reinheit durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert wurde.

0.1744 g Sbst.: 22.9 ccm N ( $7^\circ$ , 748 mm).

$C_7H_6O_4N_2$ . Ber. N 15.42. Gef. N 15.63.

Es lag also in ihnen trotz des von den bisherigen Angaben abweichenden Schmelzpunktes  $\alpha,p$ -Dinitrophenylessigsäure vor.

Zur Überführung der Säure in den Methylester, der wegen seiner größeren Krystallisationsfähigkeit und seines höheren Schmelzpunktes angenehmer als der Äthylester zu handhaben ist, wird das gut getrocknete rohe Nitrierungsprodukt mit etwa der vierfachen Menge methylalkoholischer Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Dabei scheidet sich nach einiger Zeit ein Teil des Esters schon in der Wärme, der Rest beim Erkalten als schweres Öl ab, das sich selbst überlassen auch bei wochenlangem Stehen keine Neigung zum Festwerden verrät. Es erstarrt aber, mit einem Krystallchen der festen Substanz geimpft, sofort — Impfmaterial verschaffte ich mir, indem ich  $\alpha$ -Dinitrophenylacetessigsäuremethylester in ätherischer Lösung durch Ammoniak in Acetamid und Dinitrophenylessigsäuremethylester zerlegte, — und kann dann durch Umkristallisieren aus Methylalkohol leicht in prachtvollen langen Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt ich wie V. und A. Meyer bei  $82-83^\circ$  fand.

Wenn man den reinen Ester in konzentrierter Schwefelsäure löst, Wasser bis zu beginnender Trübung hinzufügt und dann in Eiswasser gießt, gewinnt man die freie Säure zurück, die man durch Lösen in verdünntem Ammoniak leicht von Resten unverseiften Esters befreien kann. Sie schmilzt, mit Salpetersäure wieder ausgefällt, bei  $179^\circ$  und erweist sich in jeder Beziehung mit dem durch Umkristallisieren gereinigten Nitrierungsprodukt identisch.

0.1717 g Sbst.: 0.2668 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_8H_6O_6N_2$ . Ber. C 42.45, H 2.68.  
 Gef. » 42.38, » 3.00.

Durch einstündiges Kochen mit der fünffachen Menge Anilin wird der Ester glatt in das unlängst auf dieselbe Weise aus Dinitrophenylacetessigester dargestellte 2.4-Dinitrophenyl-acetanilid, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, hellgelbe, auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliche Krystallblättchen vom Schmp. 181°, verwandelt.

Dinitrophenyl-essigsäuremethylester und Benzoylchlorid:  $\omega$ -2.4-Dinitrophenyl-acetophenon, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

5 g Ester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, soweit abgekühlt, daß die Lösung gerade noch klar blieb, darauf 0.46 g Natrium in 10 ccm Alkohol und nach völligem Erkalten 2.8 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Die dunkelbraune Farbe des Dinitrophenylessigester-natriums verschwand sofort, es schied sich reichlich Kochsalz ab. Nach einigen Stunden wurde mit viel Wasser verdünnt, das daraufhin ausfallende gelbliche Öl, ein Gemisch von Dinitrophenylbenzoylessigsäure-methylester, dinitrophenylessigsäurem Methyl und Äthylbenzoat, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in der wiederholt beschriebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure verseift. Wenn man das Verseifungsprodukt vorsichtig mit warmem Alkohol extrahiert, bleibt das in diesem schwer lösliche  $\omega$ -Dinitrophenyl-acetophenon in der Hauptsache ungelöst zurück. Es wurde durch Krystallisation aus Chloroform + Alkohol gereinigt und stimmte danach in Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen mit dem aus Benzoyl-esther gewonnenen Präparat überein. Die Ausbeute ist wechselnd; sie über 40% der Theorie zu steigern, ist mir vorläufig nicht gelungen.

0.1466 g Sbst.: 0.3181 g CO<sub>2</sub>, 0.0513 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{11}H_{10}O_5N_2$ . Ber. C 58.71, H 3.52.  
 Gef. » 59.10, » 3.91.

Dinitrophenyl-essigsäuremethylester und 2.4-Dinitro-brom-benzol: 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenylmethan-7-carbonsäure-methylester, [(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Eine wie oben bereitete alkoholische Lösung der Natriumverbindung aus 5 g Ester wurde mit einer Lösung von 5 g Dinitro-brom-benzol in 100 ccm Alkohol vermischt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sie nahm bald tief dunkelblaue Färbung an, ein Teil des Reaktionsprodukts setzte sich in schönen Krystallen auf dem Boden des Kölbens ab. Nach drei Tagen wurde sie mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert. Sie entfärbte sich und

schied weiße amorphe Flocken ab, die nach einiger Zeit in ein farbloses Krystallpulver übergingen. Es war unlöslich in Methylalkohol, wurde aber ziemlich reichlich von Chloroform aufgenommen und aus der mit Methylalkohol versetzten Lösung beim Verdunsten in prachtvollen, kaum gefärbten Krystallblättern von rhombischer Begrenzung und dem Schmp. 159° erhalten; Ausbeute etwa 5 g.

0.2259 g Sbst.: 0.3706 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 44.34, H 2.48.

Gef. » 44.74, » 2.70.

Auf ganz ähnliche Weise läßt sich aus 2.4-Dinitrophenylaceton das der Tetranitrodiphenylessigsäure entsprechende Methylketon,

*αs*-2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl-aceton (2.4.2'.4'-Tetranitro-7-acetyl-diphenylmethan), [(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CH.CO.CH<sub>3</sub>,

gewinnen:

2.2 g Dinitrophenylaceton wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat und 2.5 g Dinitrobrombenzol in 110 ccm Alkohol einige Tage stehen gelassen, dann mit viel Wasser verdünnt und salpetersauer gemacht. Das Kombinationsprodukt setzte sich allmählich als zähes, dunkelbraunes Harz zu Boden. Beim Aufkochen mit Alkohol ging es in ein bräunliches Krystallpulver über, kaum löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Äthylacetat. Es krystallisierte daraus in gelblichen, glänzenden Nadelchen, die sich bei 183° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen und von warmer wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit intensiv blauvioletter Farbe aufgenommen wurden.

0.1996 g Sbst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 46.13, H 2.58.

Gef. » 46.21, » 2.68.

**2-Nitro-benzisoxazol-*α*-carbonsäuremethylester  
(Formel S. 1312).**

Eine Lösung von 10 g Dinitrophenylessigsäuremethylester wurde mit 6 g frisch destilliertem Isoamylnitrit und darauf unter kräftigem Umschütteln mit 0.92 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol vermischt. Sie färbte sich zunächst tief dunkelbraun, fast schwarz, hellte sich aber allmählich wieder auf und war nach etwa drei Stunden klar und rotbraun geworden. Darauf wurde in einer Schale auf dem Wasserbad bis zu beginnender Krystallisation eingegengt. Beim Erkalten erstarnte die Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen, der, scharf abgesaugt und in siedendem Methylalkohol gelöst, die neue Verbindung in vorzüglicher Ausbeute und analysenreinem Zustande ergab. Sie bildet feine seidenglänzende Nadeln von gelblichweisser Farbe und schmilzt bei 130--131°.

0.2866 g Sbst.: 0.5130 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 48.62, H 2.72.

Gef. » 48.82, » 2.80.

Wenn man die Reaktion zwischen Dinitrophenylessigsäuremethyl-ester und salpetriger Säure nicht in methyl-, sondern in äthylalkoholischer Lösung sich abspielen lässt, wird nicht nur der Isoxazolring geschlossen, sondern gleichzeitig auch Methyl durch Äthyl verdrängt: man erhält 2-Nitro-benzisoxazol- $\alpha$ -carbonsäureäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, der aus Äthylalkohol in gelblichen Blättern vom Schmp. 101—102° herauskommt.

0.2692 g Sbst.: 0.4998 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.82, H 3.41.

Gef. » 50.63, » 3.42.

$\alpha$ -2.4-Dinitrophenyl-*p*-nitroimtsäuremethylester,

NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

5 g dinitrophenylessigsaures Methyl wurden auf dem Wasserbade mit 3 g *p*-Nitrobenzaldehyd zusammengeschmolzen, 8 Tropfen Piperidin zugesetzt und im Metallbade 20 Minuten auf 150° erhitzt. Die Schmelze, die nach dem Erkalten dunkelbraun und von salbenartiger Konsistenz war, wurde in Chloroform gelöst, mit dem gleichen Volumen Methylalkohol verdünnt und in einer Schale freiwilliger Verdunstung überlassen. Dabei schied sich der neue Ester als bräunliches Krystallpulver ab, das durch rechtzeitiges Abgießen der Mutterlaugen vollständig frei von Schmieren erhalten werden konnte. Er wurde mit Methylalkohol ausgewaschen und dann noch einmal aus einem Gemisch gleicher Volumina Äthylacetat und Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich in hellbraunen Nadelchen vom Schmp. 169—170° absetzte.

0.1972 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.0536 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.45, H 2.97.

Gef. » 51.53, » 3.04.

$\alpha$ -2.4-Dinitrophenyl-cumarin (Formel II, S. 1313).

Wenn man eine Mischung von 5 g Dinitrophenylessigester, 2.5 g Salicylaldehyd und 4 Tropfen Piperidin in einem Kölbchen in das auf etwa 150° vorgewärmte Metallbad bringt, tritt nach einigen Augenblicken eine lebhafte Reaktion ein: Wasser- und Alkoholdämpfe entweichen, und der Kolbeninhalt erstarrt zu einem homogenen dunkelgelben Kuchen von Dinitrophenylcumarin. Es wird vorsichtig herausgelöst, zerrieben, mit Alkohol ausgekocht und aus sehr viel heißen Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 249—250°, praktisch unlöslich in Alkohol, nur wenig in Chloroform und Essigester, etwas besser in Essigsäure oder Aceton.

0.2764 g Sbst.: 0.5814 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.67, H 2.58.

Gef. » 57.37, » 2.69.

**β-2.4-Dinitrophenyl-carbostyryl (Formel III, S. 1313).**

Dinitrophenylessigester (2.5 g) und *o*-Amidobenzaldehyd (1.2 g) mit 4 Tropfen Piperidin 10 Minuten auf 180° erhitzt, lieferten eine dunkelbraune, auch nach dem Abkühlen zähflüssig bleibende Schmelze. Sie wurde einige Zeit mit warmem Methylalkohol digeriert, bis zum andern Morgen beiseite gestellt und dann durch Dekantieren von dem alkoholischen Extrakt getrennt. Dabei blieb ein schwarzes Harz im Kölbchen zurück, in das bräunliche Krystallchen eingebettet waren. Beide ließen sich durch Essigester, der nur das erstere aufnahm, trennen. Der ungelöste Rückstand, ein bräunliches Pulver, wurde auf ein Filter gesammelt und aus Eisessig umkristallisiert. Ich erhielt so ca. 0.15 g dunkelgelber, stark glänzender Krystallchen, die sich bis 270° nicht sichtbar veränderten und der Analyse nach das gesuchte Dinitrophenylcarbostyryl darstellten:

0.1332 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.84, H 2.91.

Gef. » 58.11, » 3.09.

**205. Johannes Scheiber: Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Fettsäuren auf Natrium-Malonester.**  
[Mitteil. a. d. Institut v. E. Beckmann, Lab. f. angew. Chemie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 1. April 1909.)

Während die Chloride einbasischer organischer Säuren in großer Anzahl<sup>1)</sup> mit Natrium-Malonester zur Umsetzung gelangt sind, hat man von Chloriden zweibasischer Säuren bislang lediglich die der Camphersäure<sup>2)</sup>, Phthalsäure<sup>3)</sup> und Terephthalsäure<sup>4)</sup> hierzu herangezogen.

<sup>1)</sup> Verwendet sind folgende Säurechloride: Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Isobutyrylchlorid, Chlorkohlensäureester, Chloracetylchlorid, Acetylglykolsäurechlorid, Propiolyl-, Phenacetyl-, Benzoylchlorid, Acetylsalicylsäurechlorid, 2,4-Dichlorsalicylsäurechlorid, außerdem Cyanursäurechlorid. Von Säurebromiden sind benutzt: Brom-isobutyrylbromid und Acetylchlorid.

<sup>2)</sup> H. Winzer, Ann. d. Chem. **257**, 298 [1890].

<sup>3)</sup> J. Wislicenus, Sitzungsber. Akad. Wiss. München. **1884**, 217; Ann. d. Chem. **242**, 23 [1887].

<sup>4)</sup> A. v. Baeyer, diese Berichte **25**, 1039 [1892]; H. Ingle, ebenda **27**, 2526 [1894].