

Es gelang uns indes in keiner Weise, die Salze zu isolieren, besonders deshalb, weil diese in Lösung und auch in allerdings rohem, unreinem Zustande sich in gelblich gefärbte, recht gut charakterisierte Stoffe umwandeln, die weder Alkali enthalten, noch mit Alkali Farbe geben. Vermutlich hat man in ihnen Kondensationsprodukte des Desoxy-benzoins zu erblicken. Die spektroskopische Untersuchung der farbigen Lösungen ergab eine ähnliche Absorptionskurve wie bei den Nitro-benzylcyanid-Salzen. Auch in diesem Falle bleibt kaum eine andere als die chinoide Formulierung der Salze übrig, die deshalb oben angewendet worden ist. Nachdem sich die gefährliche Konsequenz *meta*-chinoider Analoga durch unsere Versuche hat beheben lassen, tragen wir keinerlei Bedenken gegen diese Auffassung.

Die Versuche wurden bereits 1917 im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt, ihre Publikation hat sich aus äußeren Gründen sehr verzögert.

Groningen, Anorgan.-chem. Laborat. d. Ryks-Universiteit.

192. Ernst Kleucker: Über Kondensationen von *p*-Nitro-benzylchlorid mit Zimtaldehyd und mit Furfurol.

[Aus d. Chem. Institut d. ehemals deutschen Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg i./E.]

(Eingegangen am 13. März 1922.)

In mehreren, auf Veranlassung von Thiele ausgeführten Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich *o*- und *p*-nitro-substituierte Benzal- und Benzylchloride mit aromatischen Aldehyden zu Glyciden kondensieren lassen. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Thiele habe ich diese Reaktion auf Zimtaldehyd und Furfurol ausgedehnt und so Körper hergestellt, die zum Typ der noch kaum bekannten α, β -ungesättigten Glycide gehören. Dankbar werde ich mich immer meines hochverehrten, leider allzu früh verstorbenen Lehrers Hrn. Prof. Dr. J. Thieles erinnern, der mich während dieser Untersuchungen freundlichst mit Ratschlägen unterstützte. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Dr. E. Wedekind für sein wohlwollendes Entgegenkommen, wodurch er mir den Abschluß dieser Arbeit²⁾ ermöglichte.

¹⁾ Fred Barrow, Inaugural-Dissertation, Straßburg i/E. 1909; Hans Hatzig, Inaugural-Dissertation, Straßburg i/E. 1909; Otto Chrzescinski, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1911.

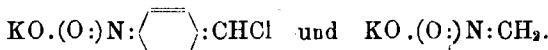
²⁾ Ernst Kleucker, Inaugural-Dissertation, Straßburg i./E. 1918 (November). Durch Beschuß der mathem.-naturwissenschaftl. Fakultät wurde die Drucklegung erlassen. Die zum größten Teil in den Jahren 1911 und 1912 ausgeführte Arbeit wurde im Herbst 1918 nach Unterbrechung durch Tätigkeit als Assistent und im Feld soweit möglich abgerundet.

Bodforss¹⁾ hat kürzlich — wie auch schon Hatzig in seiner Dissertation — darauf hingewiesen, daß man sich den Verlauf dieser zu Glyciden führenden Kondensationen von Körpern mit Carbonylgruppen mit Körpern, die eine halogen-substituierte reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, auf zwei Wegen vorstellen kann, deren einer über ein Halogenhydrin, deren anderer über einen Körper mit freier Methylengruppe und durch Anlagerung desselben an die Carbonylgruppe zum Glycid führt.

Da bei der Behandlung von *p*-Nitro-benzylchlorid mit alkoholischem Kali *p,p'*-Dinitro-stilben entsteht, dessen Bildung Straßkosc²⁾ und Nef³⁾ durch Polymerisation primär gebildeten freien *p*-Nitrophenyl-methylen $O_2N.C_6H_4.CH$: erklären, so bevorzugen Barrow und Hatzig zur Erklärung ihrer Kondensationen den Weg über die Methylenverbindung. Es ist aber nicht recht einzusehen, weshalb eine so stark ungesättigte freie Methylenverbindung im Entstehungszustande nicht sofort den in reichlichster Menge zur Verfügung stehenden Alkohol unter Äther-Bildung angelagert. Da man, wie schon Barrow⁴⁾ ausführt, die beim Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung von *p*-Nitro-benzylchlorid zunächst entstehende Rotfärbung auf die Bildung eines chinoiden Iso-Nitrosalzes $KO.(O:)N:\begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array}:CHCl$ zurückführen muß, so läßt sich die Bildung von *p,p'*-Dinitro-stilben vielleicht auch erklären durch Alkylierung dieses Isonitrosalzes durch weiteres *p*-Nitro-benzylchlorid nach Art einer Acetessigester-Alkylierung zu *p,p'*-Dinitro- α -chlor-dibenzyl $O_2N.C_6H_4.CHCl.CH_2.C_6H_4.NO_2$, das durch Salzsäure-Abspaltung *p,p'*-Dinitro-stilben liefern kann.

Gleich Bodforss⁵⁾ erscheint es daher auch mir wahrscheinlicher, daß die Glycidbildung bei diesen Kondensationen über die Chlorhydrate verläuft.

Wie es nach den Untersuchungen von Reißert⁶⁾ über die Nitro-toluole zu erwarten war, ist auch bei den Nitro-benzylchloriden die Kondensationsfähigkeit auf die *o*- und *p*-Derivate beschränkt, die allein zur Bildung von Isonitrosalzen befähigt sind. Diese Isonitrosalze haben in ihrem Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit mit den Salzen des Nitro-methans:



Zur Erklärung dieser Kondensationen und anderer Erscheinungen hatte sich daher Thiele⁷⁾ ähnliche allgemeinere Vorstellungen gemacht.

¹⁾ B. 51, 194 [1918]. Dort auch weitere Literatur.

²⁾ B. 6, 328 [1873].

³⁾ A. 298, 257 [1897]. Entgegen den Angaben von Nef entsteht, wenigstens mit methylalkoholischem Kali in verdünnter Lösung, auch der noch nicht beschriebene *p*-Nitrobenzyl-methyl-äther, der gleichzeitig mit mir von dem zu Anfang des Kriegs gefallenen Hrn. cand. chem. Heinrich Wille gefunden wurde, dem ich die nähere Untersuchung überließ.

⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ loc. cit. ⁶⁾ B. 30, 1030 [1897]; 31, 387, 397 [1898].

⁷⁾ Privatmitteilung; siehe auch Hanns Wappes, Inaug.-Dissertat., Straßburg i./E. 1918.

lungen gebildet, wie sie neuerdings Angel¹⁾ veröffentlicht hat, wonach sich die Substituenten in *o*- oder *p*-Stellung disubstituierter Benzole sehr häufig so verhalten, als ob der Benzolkern überhaupt nicht vorhanden wäre.

Kondensaton von *p*-Nitro-benzylchlorid mit Zimtaldehyd.

Bei Ausführung dieser Kondensation nach Barrow in alkoholischer Lösung mittels methylalkoholischen Kalis sind nur Spuren eines Kondensationsprodukts zu erhalten. Der Grund dafür wurde zum Teil in der starken Verharzung des Zimtaldehyds durch das Alkali, besonders aber darin gefunden, daß unter diesen Bedingungen die Bildung von *p,p'*-Dinitro-stilben sich viel rascher vollzieht, als der Kondensationsvorgang. Nach vielen Versuchen wurde schließlich im Kaliumcarbonat in methylalkoholischer Aufschämmung ein geeignetes Mittel gefunden, das bei geringerer Verschmierung des Zimtaldehyds leidliche Ausbeuten liefert, während die Bildung von *p,p'*-Dinitro-stilben ganz in den Hintergrund tritt. Ein Teil des *p*-Nitro-benzylchlorids geht dabei in den noch nicht beschriebenen *p*-Nitrobenzyl-methyl-äther²⁾ über.

Das Reaktionsprodukt läßt sich leicht in zwei Körper von den Schmelzpunkten 115° und 148° trennen. Beide sind in reinem Zustand blaß gelbstichig und führen durch Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung zu derselben Bruttoformel C₁₆H₁₃O₃N, die bei einer Übertragung der Ergebnisse von Barrow und Hatzig auf die Kondensation mit Zimtaldehyd auch zu erwarten war. Demgemäß müßte man diesen Produkten die Struktur von *cis*- und *trans-p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthanen (I.) zuschreiben:



¹⁾ C. 1917, II 520; 1921, I 83, 811. Zur Erklärung haben Ciamician und R. Ciusa (C. 1921, III 1272) eine neue Benzolformel aufgestellt, die aber, soweit aus der Zentralblatt-Notiz ersichtlich, sehr ähnlich einer von Erlenmeyer jr., A. 316, 57 [1901], aufgestellten Formel für das Benzol zu sein scheint, gegen die von Thiele, A. 319, 129 [1901], gewichtige Gründe vorgebracht wurden. -- Diese Erscheinungen sind meines Erachtens aber gar nicht auf den Benzolkern beschränkt, sondern gehören zur selben Gruppe wie die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Crotonsäure-äthylester (Lapworth, C. 1900, II 173) und im Glutaconsäure-ester (Henrich, B. 32, 670 [1899]) u. a.

²⁾ siehe Fußnote ³⁾ Seite 1635.

wobei die *cis-trans*-Isomerie durch die Oxido-äthan-Gruppe bedingt wäre und die Bezeichnung *cis*- der Verbindung vom Schmp. 115°, die Bezeichnung *trans*- dagegen der vom Schmp. 148° zukäme.

Um jedoch andere, hier gebotene Möglichkeiten auszuschließen, war es wünschenswert, den Beweis für die angenommene Struktur zu führen. Dies gelang mittels Oxydation durch Permanganat in Aceton-Lösung. Das *trans*-Glycid vom Schmp. 148° gab dabei neben Benzoesäure eine Säure, die sich durch Schmp. (186° bis 188°) und Überführbarkeit durch Salzsäure in die *p*-Nitrophenyl- β -chlor-milchsäure vom Schmp. 167—168° als identisch mit der erwarteten und schon bekannten *p*-Nitrophenyl-glycidsäure erwies.

Der als *cis*-Glycid bezeichnete Körper gab ebenfalls Benzoesäure und eine Säure vom Schmp. 124—125° und der Bruttozusammensetzung einer *p*-Nitrophenyl-glycidsäure. Daß auch in dieser Säure eine Glycidgruppe enthalten ist, wurde durch Überführung mittels Salzsäure in das Chlorhydrin, eine *p*-Nitrophenyl-chlor-milchsäure vom Schmp. 125—126° erwiesen. Letztere ist, wie auch die *p*-Nitrophenyl-glycidsäure vom Schmp. 124 bis 125° als *cis*-Säure zu bezeichnen, während die schon bekannte *p*-Nitrophenyl-glycidsäure vom Schmp. 180—188° und die zugehörige *p*-Nitrophenyl- β -chlor-milchsäure vom Schmp. 167—168° nunmehr als *trans*-Säuren bezeichnet werden müssen.

Entsprechend der Aufspaltung der *trans-p*-Nitrophenyl-glycidsäure durch Salzsäure zur *trans-p*-Nitrophenyl- β -chlor-milchsäure wird man vielleicht auch der aus der *cis*-Glycidsäure entstehenden *cis*-Chlor-milchsäure die Struktur einer *cis-p*-Nitrophenyl- β -chlor-milchsäure zuweisen dürfen, doch ist der sichere Beweis für die β -Stellung des Halogens noch zu erbringen.

Die beiden *p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthane erweisen sich durch die gleichzeitige Anwesenheit der Glycid- und Äthylengruppe als äußerst reaktionsfähig und geeignet für die mannigfältigsten Umsetzungen, deren Untersuchung jedoch bisher nur in wenigen Fällen bis zur Reife für eine Publikation geführt werden konnte.

Während man in alkoholischer Lösung dieser Glycide beim Einleiten von Salzsäure-Gas Verschmierung zu einem roten Harz erhält, gelingt es in Ätherlösung bei beiden Isomeren sehr leicht, durch Sättigen mit Chlorwasserstoff Halogenhydrate zu gewinnen. Beide Chlorhydrate erweisen sich jedoch schon durch ihren sehr unscharfen Schmelzpunkt als Gemische. Aus dem *trans*-Glycid sollte man ein Gemisch der beiden *trans*-Chlorhydrate erwarten:

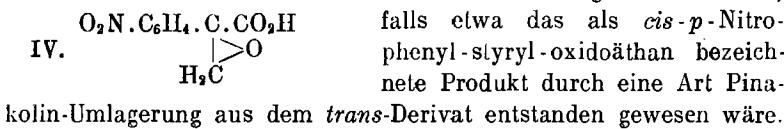
II. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und

III. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$,

und aus dem *cis*-Glycid die entsprechenden *cis*-Chlorhydrine. Daß aber unabhängig von der Möglichkeit des gleichzeitigen Vorhandenseins von II. und III. noch eine andere Ursache für die geringe Schärfe des Schmelzpunkts der Chlorhydrine verantwortlich ist, geht daraus hervor, daß man beim Versuch, sowohl das *trans*- wie auch das *cis*-Chlorhydrin in das zugehörige Glycid durch Behandeln mittels Kaliumcarbonats zurückzuverwandeln, in beiden Fällen ein Gemisch von *trans*- und *cis*-Glycid erhält.

Es hat also bei jedem der beiden isomeren Äthylenoxyde bei der Hydrinbildung eine teilweise Umlagerung in das zum andern Isomeren gehörige Chlorhydrin stattgefunden. Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von *cis*-Glycid in starke Salzsäure wurde gelegentlich ein noch nicht näher untersuchtes Chlorhydrin erhalten, das einen gegenüber den aus Ätherlösung erhaltenen Hydrinen wesentlich höheren und schärferen Schmelzpunkt hatte. Es scheint demnach ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Chlorhydrin-Bildung vorhanden zu sein. Da auch Chrzesinski¹⁾ solche Umlagerungen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet hat, so liegt hier vielleicht eine allgemeinere Erscheinung vor. Sollte sich diese Vermutung bestätigen, so wäre damit ein Weg gefunden, um bei Glyciden, die ihrer Konstitution nach zur *cis-trans*-Isomerie befähigt sind, die meist noch unbekannten Isomeren darzustellen. Eine systematische Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittel und Konstitution bei Glycidring-Spaltungen auch mit anderen Mitteln als Chlorwasserstoff wäre daher wünschenswert²⁾.

Die Überführbarkeit des *cis-p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthans über das Halogenhydrin in das *trans*-Isomere ist nun auch ein weiterer Beweis für die für die Glycide angenommene Struktur, ebenso für die Struktur der *cis-p*-Nitrophenyl-glycidsäure, für die immerhin noch eine Konstitution IV. in Betracht gekommen wäre,

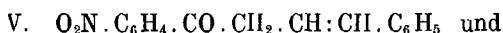


¹⁾ loc. cit. Auch Hatzig hat beim *cis-o, o'*-Dinitro-stilbenoxyd eine Umwandlung in das Chlorhydrin des *trans-o, o'*-Dinitro-stilbenoxyds beobachtet (loc. cit.).

²⁾ Siehe auch die Publikation von Weitz und Scheffer, B. 54, 2341 (1921), wonach auch noch Pinakolin-Umlagerung eintreten kann.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist die noch nicht erledigte Frage, ob für die Chlorhydrine die Form II. oder III. in Betracht kommt, dahin zu beantworten, daß es wahrscheinlich ist, daß die Chlorhydrine überwiegend, wenn nicht ganz, aus der *cis*- und *trans*-Form von III. zusammengesetzt sind.

Beim Schmelzen zersetzen sich die Chlorhydrine unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines roten Harzes, in dem eine Substanz enthalten ist, die mit methylalkoholischem Kali in alkoholischer Lösung intensive Violettfärbung gibt. In bequemerer Weise kommt man zu dem neuen Produkt, wenn man die Chlorhydrine in Eisessig erhitzt. Es entsteht dabei aus beiden Chlorhydrinen neben roten Schmieren derselbe blaßgelbe Körper vom Schmp. 144°, der sich als chlorfrei erweist und dieselbe Bruttozusammensetzung wie die Nitrophenyl-styryl-oxidoäthane hat. Auf Grund der Bildungsweise kommt für den Körper die Struktur eines Ketons von einer der folgenden Formen in Betracht, je nachdem die Chlorhydrine nach II. oder III. konstituiert sind:



Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe wurde erwiesen durch Bildung eines allerdings noch nicht rein gewonnenen Oxims.

Das V. entsprechende, nicht nitrierte Keton ist von Wieland¹⁾ genau beschrieben worden. Da sein Produkt aber von dem in dieser Arbeit beschriebenen Keton verschiedene Eigenschaften zeigt, so dürfte V. kaum in Betracht kommen. Verbindung VI. kann man sich hergestellt denken durch Kondensation von *p*-Nitrophenyl-aceton und Benzaldehyd. Es sollte sich demnach auch wieder, wie das entsprechende, von Goldschmidt und Knöpfer²⁾ dargestellte, nicht nitrierte Produkt durch Alkali in die Komponenten spalten lassen. Beim Erhitzen einer Probe des Ketons mit verd. Natronlauge tritt nun ein schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf, es scheint mir daher für das Keton eine Konstitution nach VI., also die eines *p*-Nitrobenzyl-styryl-ketons am wahrscheinlichsten.

Dasselbe Keton entsteht auch beim Eintragen einer heißen alkoholischen Lösung der beiden Glycide in starke wäßrige Salzsäure. Mit alkoholischem Alkali, auch Ammoniak, gibt die alko-

¹⁾ B. 40, 4825 [1907].

²⁾ M. 18, 437 [1897]; 19, 406 [1898]; siehe auch Goldschmidt und Krczmar, M. 22, 659 [1901].

holische Lösung des Ketons eine intensive Violettfärbung¹⁾), die bedingt ist durch die gleichzeitige Anwesenheit einer Nitrogruppe und einer reaktionsfähigen Methylengruppe im Molekül. Allmählich geht die Färbung in ein schmutziges Braun über, und die Lösung läßt beim Ansäuren einen braunen amorphen Körper ausfallen.

Schon Barrow hat beobachtet, daß seine Glycide beim Erwärmen mit alkoholischem Kali eine purpurrote Färbung geben. Auch bei den hier beschriebenen Glyciden tritt beim Aufkochen mit alkoholischem Kali eine Violettfärbung ein, die ganz ähnlich ist der Färbung, die man erhält, wenn man das Keton VI mit alkoholischem Kali behandelt. Meine Vermutung, daß es sich hierbei um eine Ketisierung der Glycide handle, konnte an diesem Untersuchungsmaterial leider nicht sichergestellt werden, da sofort Umwandlung in amorphe Substanzen eintritt und der Vorgang der Ketisierung sich nur langsam vollzieht. Doch hat Jörländer²⁾ gefunden, daß durch alkoholische Natronlauge bei Glyciden Ketisierung herbeigeführt werden kann.

Kondensation von *p*-Nitro-benzylchlorid mit Furfurol.

Auch hier ließen sich zwei isomere Glycide gewinnen, wie bei der Ähnlichkeit von Furfurol mit Benzaldehyd zu erwarten war, nachdem Chrzeszinski die ganz analoge Reaktion mit Benzaldehyd ausgeführt hatte.

Die Analyse der bei 117° und 85° (unscharf) schmelzenden Körper ergab für beide übereinstimmend die Bruttoformel C₁₂H₉O₄N, wie sie den zu erwartenden beiden isomeren *cis*- und *trans-p*-

¹⁾ Die Ursache dieser Violettfärbung ergibt sich aus einer von mir leider nicht zum Abschluß gebrachten Arbeit. Auf Thieles Vorschlag studierte ich die von ihm beobachteten und nach seinen Untersuchungen zu amorphen Substanzen führenden Farbreaktionen, die beim Zusammengießen von *m*-Dinitro-benzol in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Körpern mit reaktionsfähiger Methylengruppe auftreten (siehe darüber auch Reißert, B. 37, 831 [1904]). Da Nitrobenzol in konzentrierten Lösungen der Körper mit reaktionsfähigen Methylengruppen auch solche Färbungen gibt, so schien es mir möglich, daß der Unterschied von *m*-Dinitro-benzol nur in der wohlbekannten großen Additionsfähigkeit der Polynitro-benzole liege, und daß schon die Anwesenheit einer Nitrogruppe zum Auftreten der Färbung genügen würde, wenn die reaktionsfähige Methylengruppe am Nitro-phenyl-Rest haftet. Dies hat sich in der Tat in allen von mir untersuchten oder mir durch Literaturangaben bekannt gewordenen Beispielen bestätigt (siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von Hantzsch und Hein, B. 52, 506 [1919], wo die Ersetzbarkeit einer zweiten Nitrogruppe in Nitro-phenylmethanen durch eine Carbonyl- oder Nitrilgruppe für das Auftreten von Färbungen mit Alkali betont wird). — Derartige, Farbreaktionen gebende Körper verändern sich durch Alkali mehr oder weniger leicht unter Bildung brauner amorphen Substanzen.

²⁾ B. 50, 406 [1917].

Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthanen VII. zukommt. Die niedriger schmelzende Verbindung werde auch hier als *cis*-Glycid bezeichnet, die andere als *trans*-Glycid.

Zur Sicherstellung der nach Analogie aufgestellten Strukturformel wurde versucht, das in reichlicheren Mengen zur Verfügung stehende *trans*-Glycid in Aceton-Lösung mit Permanganat zu oxydieren, wobei eine *p*-Nitrophenyl-glycidssäure entstehen sollte. Es zeigte sich aber das bemerkenswerte Ergebnis, daß das Permanganat erst nach 24 Stdn. und nur zur Oxydation von Aceton verbraucht war, während das Glycid sich fast quantitativ wiedergewinnen ließ. Doch schließen die im Folgenden mitgeteilten Resultate eine andere als die angenommene Struktur aus.

Wird in die äthylalkoholische Lösung eines jeden der Isomeren Salzsäure eingeleitet, so tritt intensive Rotfärbung auf, die bald wieder verblaßt. Beim Abkühlen scheidet sich bei beiden Isomeren derselbe Körper vom Schmp. 107° in Krystallen aus. Diese neue Verbindung hat die Bruttoformel C₁₄H₁₅O₅N, unterscheidet sich also von der Formel C₁₂H₉O₄N der beiden Glycide durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Äthylalkohol.

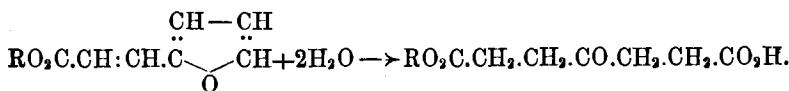
Der entsprechende Versuch mit Methylalkohol ergab einen Körper vom Schmp. 150° und der erwarteten Zusammensetzung C₁₃H₁₃O₅N.

Beim Aufkochen der beiden Glycide mit konz. Salzsäure verharzen beide fast vollständig. Beim Erkalten scheiden sich sehr geringe Mengen eines neuen Produkts in Blättchen ab. Durch ihre Alkalilöslichkeit erwies sich diese neue Substanz als eine Säure. Die Vermutung, daß die in Äthyl- und Methylalkohol erhaltenen Verbindungen die Ester dieser Säure seien, bestätigte sich. Durch die Verseifung dieser Ester wurde die Säure nun in bequemer Weise zugänglich. Sie schmilzt bei 169° und hat die Zusammensetzung C₁₂H₁₁O₅N.

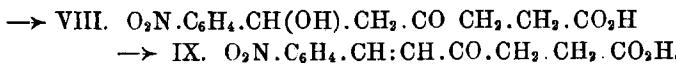
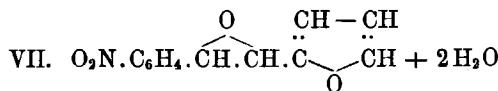
Die Art der Bindung des nach Abzug von je zwei Sauerstoffatomen für Nitro- und Carboxylgruppe verbleibenden fünften Sauerstoffatoms als Carbonyl-Sauerstoff ergab sich daraus, daß sowohl mit dem Äthylester wie mit der freien Säure Semicarbazone sich herstellen ließen. In beiden Fällen scheinen schwer trennbare Gemische isomerer Semicarbazone zu entstehen, doch hatten diese den erwarteten Stickstoffgehalt.

Bei der Oxydation der Säure C₁₂H₁₁O₅N mit Permanganat läßt sich Bernsteinsäure isolieren neben *p*-Nitro-benzoesäure. Es muß daher im Molekül der Säure eine Verkettung vorliegen, die zu Bernsteinsäure führen kann. All diesen Bedingungen, die nach dem Ergebnis der Untersuchung von der Strukturformel der Säure C₁₂H₁₁O₅N zu fordern sind, wird am besten gerecht die Formel einer δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure (IX.).

Die Aufspaltungsreaktion der beiden Glycide würde damit in Parallelie kommen zu einer von Marckwald¹⁾ bei Furfur-acrylsäure unter denselben Bedingungen zuerst beobachteten Reaktion:



Entsprechend würde die δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure entstehen:



Dieses Zwischenprodukt VIII. kann dann leicht Wasser abspalten unter Bildung der δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure (IX.).

Zur völligen Sicherung der für die Säure $C_{12}H_{11}O_5N$ angenommenen Konstitution wurde die synthetische Darstellung der δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure nach der von Henke²⁾ für die Darstellung von δ -Benzal-lävulinsäure gegebenen Vorschrift durch Kondensation von *p*-Nitro-benzaldehyd mit Lävulinsäure in alkalischer Lösung ausgeführt. Die Ausbeute war auch hier entsprechend den Angaben von Henke schlecht, vermutlich zum Teil wegen der Alkaliempfindlichkeit der entstehenden Säure¹⁾. Doch gelang es, eine für einen Vergleich genügende Menge synthetischer Säure zu gewinnen und auch den Äthylester daraus darzustellen. Beide erwiesen sich durch Aussehen, Verhalten und dadurch, daß bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung eintrat, als identisch mit den aus den Glycidien gewonnenen entsprechenden Produkten.

Bei Versuchen, die darauf abzielten, die δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure direkt aus den Glycidien in besserer Ausbeute zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung der Glycidate in kochende Salzsäure eingetragen, doch trat auch so weitgehende Verschmierung ein. Neben geringen Mengen der erwarteten Säure und ihres Esters war aber bei beiden Glycidien ein weiterer, in wäßrigem Alkali unlöslicher Körper vom Schmp. 158—159° entstanden,

¹⁾ B. 20, 2813 [1887]; 21, 1398 [1880]; siehe auch Kehrer und Hoffer, A. 294, 165 [1897], sowie Thiele und Landers, A. 369, 300 [1909].

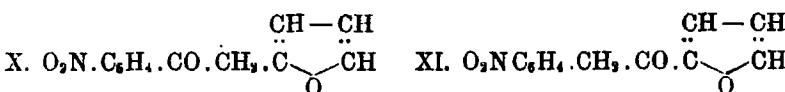
²⁾ Inaug.-Dissertat., Halle a. S. 1891.

³⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ zu Seite 1640.

der dieselbe Zusammensetzung $C_{13}H_9O_4N$, wie die Glycide hat. Die nähere Untersuchung seiner Entstehungsbedingungen zeigte, daß er schon beim Eingießen von alkoholischen oder Aceton-Lösungen jedes der beiden Glycide in kochendes Wasser neben erheblichen Mengen amorpher Substanz sich bildet. Der Glycidring, die Ursache der Isomerie der beiden Äthylenoxyde, kann in ihm also nicht mehr vorhanden sein.

Da er sich weder durch Alkali in die δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure überführen, noch die letztere sich in diesen Körper durch Lactonbildung umwandeln läßt, so kann er nicht das Lacton der δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure sein.

Die Oxydation mittels Permanganat in Aceton lieferte neben *p*-Nitro-benzoësäure und amorphen Substanzen eine geringe Menge Brenzsleimsäure. Bei einer andern Art¹⁾ der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd in alkoholisch-alkalischer Lösung wurden dieselben Resultate erzielt, daneben trat hier aber starker Geruch nach Furfurol auf, das sich auch durch seine Farbreaktion mit Anilin und Eisessig nachweisen ließ. Da hier-nach der Furanring im Molekül noch intakt ist, bleibt für die Substanz nur noch eine der beiden Formeln X. oder XI.



Daß eine Carbonylgruppe neben einer Methylengruppe im Molekül vorhanden ist, läßt sich schon aus der intensiven Violettfärbung²⁾, die auf Zusatz von Alkali in alkoholischer Lösung auftritt, mit großer Wahrscheinlichkeit erschließen. Auch entsteht mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung ein Reaktionsprodukt, das aber nicht den für ein Oxim zufordernden Stickstoffgehalt hatte, möglicherweise, weil es noch nicht rein war. Doch stand kein Material und keine Zeit für eine weitere Untersuchung zur Verfügung.

Zwischen X. und XI. konnte noch keine Entscheidung getroffen werden, doch scheint mir XI. wahrscheinlicher zu sein, man hätte es dann also mit einem *p*-Nitrobenzyl- α -furylketon zu tun.

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation von *p*-Nitro-benzylchlorid mit Zimtaldehyd.

100 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 70.8 g frisch destillierter Zimtaldehyd und 80.3 g trockenes Kaliumcarbonat werden zu-

¹⁾ Nach einer von Hrn. Prof. Dr. Weitz freundlichst mitgeteilten Methode. ²⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ zu Seite 1640.

sammen mit 50 ccm Methylalkohol 10 Stdn. bei 35—40° auf der Kugelmühle¹⁾ kondensiert. Nach Erkalten und Erstarren des Gemisches wird abgenutscht und mit wenig Methylalkohol, dann mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Carbonat-Reaktion mehr gibt. Der Rückstand, der in der Hauptsache aus *cis*- und *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan (I.) und sehr wenig *p,p'*-Dinitro-stilben besteht, wird nun heiß in der zutreffenden Menge Alkohol gelöst. Die filtrierte Lösung läßt man in einem bedeckten Gefäß, ohne zu rühren oder daran zu stoßen, abkühlen, wobei sich zunächst das *trans*-Glycid allein ausscheidet; während das *cis*-Glycid große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat. Gießt man nun rasch durch eine Nutsche, so fängt im Filtrat auch das *cis*-Glycid an, sich in schwach gelbstichigen Blättchen auszuscheiden. Diese Trennung läßt sich ganz zuverlässig ausführen, wenn man Krystallkeime fernhält.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol hat das *cis*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan den Schmp. 115° und ist vollkommen rein.

0.2072 g Sbst.: 0.5126 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.2253 g Sbst.: 0.5957 g CO₂, 0.1025 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 9.70 ccm N (15.3°, 757.2 mm). — 0.1767 g Sbst.: 7.76 ccm N (18.0°, 762.6 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.88, H 4.90, N 5.25.
Gef. » 71.42, 72.11, » 4.88, 5.09, » 5.43, 5.10.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Landsberger in Aceton (Siedepunkts-Erhöhung) 0.3883 g Sbst., 11.8 g Aceton: $\Delta = 0.200^\circ$. K für Aceton: 1670.

Ber. M = 267. Gef. M = 270.5.

Das *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und Umlösen in Äther reinigen und vom beigemengten *p,p'*-Dinitro-stilben befreien. Es stellt eine fast weiße, feinkörnige Substanz vom Schmp. 148° dar.

0.1931 g Sbst.: 0.5070 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 0.0943 g H₂O. — 0.1127 g Sbst.: 5.5 ccm N (20.1°, 759 mm). — 0.2503 g Sbst.: 11.8 ccm N (20.5°, 755 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.88, H 4.90, N 5.25.
Gef. » 71.61, » 4.98, 5.08, » 5.57, 5.45.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Beckmann (Siedepunkts-Erhöhung) 0.1669 g Sbst., 10.0 g Aceton: $\Delta = 0.098^\circ$ (K für Aceton: 1670).

Ber. M = 267. Gef. M = 282.7.

Bei höheren Konzentrationen scheinen Assoziationen einzutreten.

¹⁾ Thiele, A. 288, 291 [1895].

Beide Glycide sind in Aceton, Chloroform, Acetylentetrachlorid, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff löslich, auch in Ligroin in der Hitze. Nicht dagegen lösen sie sich in Petroläther. Das *cis*-Glycid ist im allgemeinen leichter löslich als das *trans*-Isomere.

Eine Lösung der Glycide in Schwefelkohlenstoff addiert Brom nur langsam. Dabei lässt sich eine Bromwasserstoff-Entwicklung nicht vermeiden.

Reaktion des *p*-Nitro-benzylchlorids mit Kaliumcarbonat in methylalkoholischer Lösung.

10 g *p*-Nitro-benzylchlorid, 8 g Kaliumcarbonat und 30 ccm Methylalkohol werden 5 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wird vom Ausgeschiedenen abfiltriert. Der mit Äther gewaschene und durch viel Wasser von anorganischen Beimengungen befreite Rückstand erweist sich als *p,p'*-Dinitrostilben. Das methylalkoholische Filtrat wird im Vakuum destilliert. Die bei 150° und 18 mm übergehende Hauptfraktion lässt sich durch Abkühlen mittels Kältemischung zur Krystallisation bringen. Aus Petroläther vom Sdp. 20—40° umkrystallisiert, hat diese Substanz den Schmp. 26—27° und ist identisch mit dem von Hrn. Willer näher untersuchten *p*-Nitrobenzyl-methyläther¹⁾.

Auch aus den Multerlaugen der Kondensation von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zimtaldehyd lässt sich dieser Äther durch Dampf-Destillation und Fraktionierung des Dampf-Destillats im Vakuum erhalten.

Oxydation von *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan.

3.2 g sehr sorgfältig gepulvertes Kaliumpermanganat werden in 300 ccm reinem Aceton gelöst und unter Kühlung allmählich zu einer Lösung von 2 g des *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthans in Aceton gegeben. Die Färbung durch Permanaganat bleibt schließlich schwach bestehen. Der ausgeschiedene Braunstein wird abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Die im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampften vereinigten Acetonfiltrate hinterlassen einen geringfügigen Rückstand, der zum größten Teil aus nicht angegriffenen Glycid besteht, dem ein schmieriges stark nach Benzaldehyd riechendes Öl anhaftet.

¹⁾ Siehe Fußnote 3) zu Seite 1635.

Der getrocknete Braunstein wird einige Zeit mit Äther extrahiert, um ihn von kleinen Mengen hartnäckig festgehaltenen Benzaldehyds zu befreien. Nach abermaligem Trocknen wird der Braunstein mit genügend Wasser ausgezogen, so daß er sich in schwefliger Säure restlos löst. Der wäßrige Auszug aus dem Braunstein wird nun mit Schwefelsäure angesäuert, worauf ein krystalliner Niederschlag entsteht. Dem getrockneten Niederschlag läßt sich mit Schwefelkohlenstoff Benzoesäure entziehen, die durch Schmp. (121°) und Mischprobe identifiziert werden kann. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Teil schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 186—188° unter Zersetzung und erweist sich hiermit, sowie durch seine Löslichkeitsverhältnisse als identisch mit der erwarteten *p*-Nitrophenyl-glycidsäure.

Zur weiteren Sicherstellung der Identität wurde die Substanz durch eintägiges Stehen unter konz. Salzsäure in eine warzenförmig krystallisierte, chlorhaltige, bei 167—168° schmelzende Säure verwandelt, die in diesen Eigenschaften mit der hier zu erwartenden *p*-Nitrophenyl- β -chlor-milchsäure übereinstimmt.

Zur Ergänzung der von Lipp¹⁾ gegebenen Beschreibung der *trans*-*p*-Nitrophenyl-glycidsäure sei hier angeführt, daß sie in Aceton und heißem Methylalkohol löslich ist, sich dagegen in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff kaum löst.

Oxydation von *cis*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan.

Die Oxydation wird in der bei dem *trans*-Isomeren beschriebenen Weise ausgeführt. Der wäßrige Auszug aus Braunstein gibt hier aber beim Ansäuern mit Schwefelsäure kaum einen Niederschlag²⁾. Die durch Ausäthern des angesäuerten wäßrigen Auszugs gewonnene Äther-Lösung wird vorsichtig eingedampft. Dem getrockneten Rückstand wird durch Schwefelkohlenstoff die Benzoesäure entzogen.

Die zurückbleibende *cis*-*p*-Nitrophenyl-glycidsäure löst sich in allen Lösungsmitteln leichter als die *trans*-Säure. Aus Benzol-Petroläther zweimal umkrystallisiert, hat sie den Schmp. 124—125°.

0.2428 g Sbst. (bis 50—60° getrocknet): 0.4576 g CO₂, 0.0756 g H₂O. — 0.1045 g Sbst.: 6.10 ccm N (12.2°, 752.3 mm).

C₉H₇O₅N. Ber. C 51.66, H 3.37, N 6.70.
Gef. » 51.40, » 3.48, » 6.74.

¹⁾ B. 19, 2644 [1886].

²⁾ Es ist eine bekannte Eigenschaft der Benzoesäure, daß ihre Löslichkeit durch die Lösungsgenossen stark beeinflußt wird.

cis-*p*-Nitrophenyl- β (?)chlor-milchsäure.

1 g *cis*-*p*-Nitrophenyl-glycidsäure wird mit wenig konz. Salzsäure übergossen und einen Tag stehen gelassen, wobei warzenförmige Krystallgebilde entstehen. Beim Lösen der getrockneten Substanz in Äther fällt auf Zusatz von Petroläther ein beim Reiben erstarrendes Öl. Durch wiederholtes fraktioniertes Umfällen gelingt es schließlich, eine Substanz vom Schmp. 125—126° zu erhalten.

0.2033 g Sbst. (bei 50—60° getrocknet): 0.1209 g AgCl.
 $C_9H_8O_5NCl$. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.70.

Chlorhydrin aus *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan.*cis*- und *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-äthylen-glykol-chlorhydrin (III.).

2 g *trans*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan werden in wasserfreiem Äther suspendiert und einige Zeit trockenes Chlorwasserstoff-Gas eingeleitet, bis alles gelöst ist. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rohprodukt ist schwach gelb und lässt sich durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther mit Tierkohle fast farblos erhalten. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach öfterem Umkristallisieren sehr unscharf und liegt bei 105—110°. Beim Schmelzen findet Zersetzung unter Salzsäure-Entwicklung und Übergang des Chlorhydrins in ein rotes Harz statt.

0.1658 g. Sbst. (bei 60° getrocknet): 0.0773 AgCl.
 $C_{16}H_{14}O_3NCl$. Ber. Cl 11.68. Gef. Cl 11.53.

Nicht ganz reine Präparate überziehen sich am Licht mit einer roten Schicht.

0.1 g Chlorhydrin mit 0.05 g Kaliumcarbonat und wenig Methylalkohol wird einige Zeit stehen gelassen, bis eine zunächst aufgetretene Violettfärbung verblaßt ist. Die abgenutzte feste Substanz wird mit Wasser ausgewaschen. Nach Lösen in heißem Alkohol krystallisieren nacheinander in der im Vorhergehenden beschriebenen Weise *trans*- und *cis*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan aus.

Chlorhydrin aus *cis*-*p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan.

Die Darstellung erfolgt genau so, wie beim *trans*-Glycid. Das Reaktionsprodukt stimmt in seinen Eigenschaften genau mit dem Chlorhydrin-Gemisch aus dem *trans*-Glycid überein und gibt bei

der Mischprobe keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Ebenso liefert es bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat *cis*- und *trans*-Glycid gleichzeitig.

p-Nitrophenyl-benzal-aceton (*p*-Nitrobenzyl-styryl-keton, VI.) (?)

Wird das Chlorhydrin-Gemisch aus *cis*- oder *trans-p*-Nitrophenyl-styryl-oxidoäthan in wenig Eisessig kurz aufgekocht, so tritt intensive Gelbfärbung der Lösung unter Salzsäure-Entwicklung ein. Beim Abkühlen krystallisiert eine Verbindung aus, die nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther den Schmp. 144° hat. Beim Verdünnen der Eisessig-Mutterlaugen mit Wasser fällt noch etwas mehr von dieser Verbindung aus in einer durch ein beigemengtes rotes Harz stark verschmierten Form.

Denselben Körper kann man erhalten, wenn man 1 g Glycid in 50 ccm Alkohol löst und die noch heiße Lösung in 200 ccm konz. Salzsäure eingießt. Unter teilweiser Verschmierung flockt nach einiger Zeit eine Substanz aus, die sich nach Reinigung als identisch mit der eben beschriebenen Verbindung vom Schmp. 144° erweist.

Bei Behandlung des *cis*-Glycids nach dieser Methode mit der einzigen Abänderung, daß die alkoholische Lösung vor dem Eingießen in die Salzsäure abgekühlt wurde, konnte gelegentlich ein Chlorhydrin erhalten werden, das einen etwas höheren und schärferen Schmelzpunkt hatte, als das oben beschriebene Chlorhydrin. Eine nähere Untersuchung konnte aber noch nicht vorgenommen werden.

Das Keton löst sich leicht in Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Acetylentetrachlorid, weniger leicht in Alkohol, nur in der Hitze in Ligroin.

0.1087 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 5.5 ccm N (18.3°, 752 mm).

C₁₆H₁₈O₃N. Ber. C 71.88, H 4.90, N 5.25.
Gef. » 71.98, » 4.88, » 5.44.

Das in üblicher Weise dargestellte Oxim vom Schmp. 121—122° hatte, trotzdem es einheitlich aussah, einen zu geringen Stickstoffgehalt. Eine weitere Reinigung war jedoch aus Materialmangel nicht mehr möglich.

II. Kondensation von *p*-Nitro-benzylchlorid mit Furfurol.

Diese Kondensation kann entweder nach dem beim Zimtaldehyd beschriebenen Verfahren ausgeführt werden oder nach folgender, von Chrzesinski bei der analogen Kondensation mit Benzaldehyd angewandten Methode:

9.6 g (1 Mol.) frisch destilliertes Furfurol werden mit 30 ccm Methylalkohol in einem Schüttelzylinder gemischt und unter Kühlung mit der 1 Mol. entsprechenden Menge einer ca. 30-proz. methylalkoholischen Kalilösung versetzt. Sodann werden unter dauerndem Kühlen allmählich 17.1 g (1 Mol.) *p*-Nitro-benzylchlorid eingetragen. Das *p*-Nitro-benzylchlorid muß möglichst grobkörnig sein, event. ist es durch Zerschneiden eines erstarrten Schmelzkuchens erst zu präparieren. Mit feinkörnigem *p*-Nitro-benzylchlorid erhält man fast nur *p,p'*-Dinitro-stilben. Der Beginn der Reaktion zeigt sich an durch Auftreten einer violetten Färbung in der Nähe der Körner von *p*-Nitro-benzylchlorid. Nach 8–10-stündigem Schütteln ist das Gemisch zu einem Brei von Glycid und Chlorkalium erstarrt. Nach Abnutzen wäscht man mit wenig Methylalkohol, sodann mit Wasser zwecks Entfernung von Chlorkalium und nicht umgesetztem Furfurol aus, bis das ablaufende Wasser farblos ist.

Der Rückstand im Gewicht von ca. 15 g besteht aus einem Gemenge von *cis*- und *trans*-*p*-Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthan (VII.) nebst etwas *p,p'*-Dinitro-stilben. Durch Digestion mit Äther wird das *cis*-Glycid nebst einem Teil des *trans*-Glycids in Lösung gebracht, während die Hauptmenge des weniger löslichen *trans*-Glycids mit dem *p,p'*-Dinitro-stilben beim Abtrennen auf der Nutsche bleibt. Durch Umlösen mit mehr Äther lässt sich das *trans*-Glycid von dem unlöslichen *p,p'*-Dinitro-stilben trennen. Man erhält das *trans*-*p*-Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthan nach Umkristallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle in Form weißer bei 117° schmelzender Krystalle, die in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Acetylentetrachlorid ziemlich leicht, in Ligroin nur in der Hitze, in Petroläther kaum löslich sind.

0.1894 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 9.4 ccm N (20.7°, 753 mm).

C₁₂H₉O₄N. Ber. C 62.32, H 3.92, N 6.06.
Gef. » 62.41, » 3.83, » 6.10.

Das *cis*-Glycid ist recht mühsam zu reinigen. Der Äther-Auszug, in dem auch *trans*-Glycid gelöst ist, wird eingeengt und noch warm mit reinem *trans*-Glycid geimpft und, vor Erschütterung geschützt, bedeckt stehen gelassen. Es krystallisiert zunächst nur das *trans*-Isomere aus. Durch rasches Abnutzen und Wiederholen der Operation auch mit Methylalkohol als Lösungsmittel gelingt es schließlich, aus dem Filtrat das *cis*-*p*-Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthan in farblosen Nadeln vom nicht ganz scharfen Schmp. 85° zu gewinnen. Die Mischprobe mit *trans*-Glycid liefert eine sehr starke Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.2017 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1980 g Sbst.: 10.9 ccm N (15.5°, 718 mm).

C₁₂H₉O₄N. Ber. C 62.32, H 3.92, N 6.06.
Gef. » 62.05, » 4.01, » 6.33.

Das *cis*-Glycid ist in allen Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als das *trans*-Glycid.

δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure-äthylester.

5 g *trans*-*p*-Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthan werden in 80 ccm absol. Alkohols gelöst und getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Wenn die zunächst aufgetretene Rotfärbung wieder verblaßt ist, wird die Einleitung des Chlorwasserstoffs unterbrochen, da sonst unter erneuter Dunkelrotfärbung der heiß gewordenen Lösung Verschmierung eintritt. Die Lösung wird nun abgekühlt, worauf sich farblose Blättchen ausscheiden, die nach Umkristallisieren aus verd. Alkohol mit Tierkohle den Schmp. 107° haben. Beim Verdünnen der alkoholischen salzsauren Mutterlauge mit Wasser sind noch weitere Mengen dieser Substanz zu erhalten; die meist anhaftenden Schmieren lassen sich durch Lösen der Verbindung in heißem Ligroin abtrennen. Ausbeute 80—90%.

0.1590 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0780 H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 0.3900 g CO₂. — 0.1400 g Sbst.: 0.3188 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2477 g Sbst.: 11.15 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₄H₁₅O₅N. Ber. C 60.62, H 5.45, N 5.06.
Gef. » 60.21, 60.64, 60.74, » 5.49, 5.55, » 5.23.

Aus dem *cis*-Glycid entsteht ebenfalls δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure-äthylester. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Ligroin. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali braunrot.

δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure-methylester.

Das Verfahren ist ganz analog dem für die Darstellung des Äthylesters beschriebenen. Statt Äthylalkohol wird Methylalkohol verwendet. Auch hier geben beide isomere *p*-Nitrophenyl- α -furyl-oxidoäthane dasselbe Produkt.

Der aus Methylalkohol umkristallisierte Ester hat den Schmp. 150°. Die Löslichkeit und die Färbung der alkoholischen Lösung mit Alkali sind ganz ähnlich den Verhältnissen beim Äthylester.

0.1907 g Sbst.: 0.4158 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.2336 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₅H₁₇O₅N. Ber. C 59.29, H 4.98, N 5.32.
Gef. » 59.46, » 5.07, » 5.37.

δ -*p*-Nitrobenzal-lävulinsäure (IX.).

Die Darstellung erfolgt durch Verseifen der Ester: Man löst den Ester in der 10-fachen Menge Eisessig, dem ein Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt ist und kocht mit kurzem aufgesetzten-

Steigrohr mehrere Stunden, so daß der Essigester, der sich im Gleichgewicht bildet, abdestilliert. Nach Abkühlen gießt man in Wasser und extrahiert den ausgefallenen getrockneten Niederschlag mit Ligroin, wodurch noch bei gemengter Ester ausgezogen wird. Die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in der Hitze in der berechneten Menge Bicarbonat. Die zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeätherte Lösung wird dann angesäuert, worauf die Säure in glänzenden, sich bald trübenden Blättchen ausfällt. Ein für die Analyse durch Ausfällen aus der Aceton-Lösung mit Petroläther gereinigtes Präparat schmolz bei 169°. Die Säure ist löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Acetylen-tetrachlorid, weniger leicht in heißem Chloroform, heißem Wasser, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Ligroin, auch in der Hitze.

In wäßriger und alkoholischer Lösung gibt sie mit überschüssigem Alkali Braunfärbung, beim Erhitzen mit starken Säuren tritt allmählich Verharzung ein.

0.1196 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0507 g H₂O. — 0.2433 g Sbst.: 11.4 ccm N (11.3°, 731 mm).

C₁₂H₁₄O₅N. Ber. C 57.81, H 4.45, N 5.62.
Gef. » 57.89, » 4.74, » 5.46.

Die Säure läßt sich wieder in die Ester überführen, wenn man die Lösung der Säure in wenig gekühlter konz. Schwefelsäure in den betr. Alkohol gießt und 1/2—1 Stde. auf dem Wasserbad stehen läßt. Nach Erkalten gießt man in eine größere Menge Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Ester ab und nimmt ihn nach Trocknen in kochendem Ligroin auf. Etwa noch vorhandene Säure bleibt dabei ungelöst. Durch Umkristallisieren aus Alkohol gewinnt man den Ester rein.

Oxydation der δ-p-Nitrobenzal-lävulinsäure: 1 g Säure wird in wäßriger Lösung unter Erhitzen solange mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die rote Färbung bestehen bleibt. (Man braucht etwa 2.3 g davon). Gleichzeitig wird durch allmähliches Zusetzen von Schwefelsäure dafür gesorgt daß die Lösung nicht alkalisch wird. Nach Abfiltrieren von dem in schwefliger Säure restlos löslichen Braunstein wird abgekühlt und stark sauer gemacht, worauf die durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizierende p-Nitro-benzoësäure sich ausscheidet. Das Filtrat davon wird mit Natriumsulfat gesättigt und längere Zeit mit Essigester extrahiert. Der nach Abdampfen des Essigesters verbleibende Rückstand wird mit wenig Wasser behandelt. Das Filtrat von der geringen Menge nicht in Lösung gehender p-Nitro-benzoësäure wird auf dem Wasserbad eingedampft. Der so gewonnene Rückstand schmilzt nicht ganz scharf bei 180° und erweist sich durch Mischprobe und Eigenschaften als identisch mit Bernsteinsäure.

Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd
mit Lävulinsäure.

4.6 g Lävulinsäure in Alkohol werden mit der zur Neutralisation eben hinreichenden Menge 8-proz. wäßriger Natronlauge versetzt. Hierauf wird die Lösung von 6 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 60 ccm Alkohol und noch 1—2 ccm 8-proz. Natronlauge zugegeben. Nach etwa 1/2-stündigem Stehen wird die Lösung, die allmählich eine rote Färbung angenommen hat in die für die Gesamtmenge des zugesetzten Alkalis berechnete Menge verd. Salzsäure eingegossen. Die ausfallenden Harze werden mehrmals mit Wasser ausgekocht. Das sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung abscheidende Produkt wird mit heißem Ligroin vom anhaftenden *p*-Nitro-benzaldehyd befreit. Der im Ligroin unlösliche Anteil wird aus Wasser umkristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt durch Lösen in der Hitze in der berechneten Menge Bicarbonat; etwa nach dem Erkalten sich ausscheidende Produkte werden abfiltriert, das Filtrat wird nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther angesäuert.

Die so erhaltene, in Nadeln ausfallende Säure ist noch nicht ganz rein. Zur weiteren Reinigung wird sie in Aceton gelöst und mit Petroläther gefällt. Die sich ausscheidenden Blättchen trüben sich bald und haben den Schmp. 169°. Auch eine wäßrige Lösung der Nadelnform liefert beim Impfen mit Blättchen die Blättchenform der Säure. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Durch Aussehen, Verhalten, Mischprobe erweist sich diese synthetische Säure als identisch mit der aus *p*-Nitrophenyl- α -furyloxidoäthan erhaltenen δ -*p*-Nitrobenzallävulinsäure.

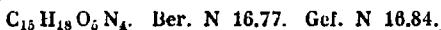
Auch der aus der synthetischen Säure gewonnene Athylester ist identisch mit dem aus den Glyciden erhaltenen Ester.

Semicarbazone des δ -*p*-Nitrobenzol-lävulinsäure-
äthylesters:

Zu 3.4 g Ester in alkoholischer Lösung wird eine wäßrige Lösung von 5.4 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 9 g Kaliumacetat gegeben und solange abwechselnd Alkohol und Wasser zugefügt, bis alles in Lösung bleibt. Nach einigen Tagen beginnt die Ausscheidung des Semicarbazons. Das mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Reaktionsprodukt wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Esters mit Äther ausgezogen: Beim Lösen des Rückstands in Alkohol lässt sich ein schwerer löslicher Anteil abtrennen, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, nicht ganz scharf bei 207—209° schmelzende Blättchen darstellt. Aus der ersterwähnten alkoholischen Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser ein Körper, der auch durch älteres Umkristallisieren aus verd. Alkohol sich auf keinen scharfen Schmp. bringen lässt. Schließlich wurde ein von 175 bis 180° schmelzendes, in grünlich gelben Nadeln krystallisierendes Produkt zur Analyse gebracht.

Die Abtrennung des schwerer löslichen Produkts läßt sich auch mit siedendem Benzol ausführen.

Analyse des Körpers vom Schmp. 207—209°: 0.1239 g Sbst.: 18.0 ccm N (12.6°, 745 mm).



Analyse des Körpers vom Schmp. 175—180°: 0.1090 g Sbst.: 14.8 ccm N (13.2°, 746 mm).

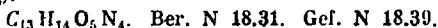


Semicarbazone der δ -p-Nitrobenzal-lävulinsäure.

0.5 g der Säure werden in der Hitze in Wasser gelöst, hierauf wird ein Gemisch von 0.75 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.75 g Kaliumacetat zugesetzt, worauf beim Erkalten sich das Semicarbazone ausscheidet. Das Rohprodukt hat einen sehr unscharfen Schmp. und besteht möglicherweise auch aus Isomeren.

Beim wiederholten Ausziehen mit Essigester bleibt ein Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Wasser den nicht ganz scharfen Schmp. 210° hat, während das Rohprodukt schon von 180° an schmilzt.

Analyse des Körpers vom Schmp. 210°: 0.1298 g Sbst.: 21.05 ccm N (20.5°, 755.3 mm).



p-Nitrobenzyl- α -furyl-keton (?).

5 g *trans*-p-Nitrophenyl- α -furyl-oxideäthan werden in 130 ccm Äthylalkohol (oder 200 ccm Methylalkohol) heiß gelöst und diese Lösung in dünnem Strahl in 500 ccm kochendes Wasser eingegossen. Man läßt noch etwa 1/2 Min. kochen und kühl dann ab, worauf gelbe bis braune Blättchen auskrystallisieren, während ein anderer, in eine amorphe Substanz umgewandelter Stoff kolloidal in der Lösung verbleibt.

Die auf Ton getrockneten Blättchen werden zur Entfernung von Schmieren und unverändertem Glycid mit Äther ausgekocht. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol mit Tierkohle blaßgelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 158 bis 159°. Aus wäßrigem Aceton scheidet er sich in Blättchen ab. In Eisessig ist der Körper heiß löslich, ebenso in Chloroform und Ligroin, auch in Äthyl- und Methylalkohol, wenig dagegen in Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser. In konz. Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit grüner Färbung, doch verharzt die Lösung leicht und schwärzt sich dann. In alkoholischer Lösung gibt er mit Alkali und auch Ammoniak intensiv violette Färbungen. Die alkalische Lösung entfärbt sich allmählich zu einem schmutzigen Braun. Beim Ansäuern fällt dann ein brauner amorpher Körper. Auch beim Anreiben mit 50-proz. Kalilauge entsteht eine intensiv blaue Färbung.

0.1462 g Sbst.: 0.3322 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 11.92 ccm N (21.7°, 753 mm).
 $C_{12}H_9O_4N$. Ber. C 62.31, H 3.93, N 6.06.
 Gef. » 61.97, 62.63, » 4.13, 4.05, » 6.07.

Die Ausbeute beträgt etwa 50%. Das *cis*-*p*-Nitrophenyl-furyl-oxidoäthan liefert dieselbe Verbindung.

In üblicher Weise wurde mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung das Oxim dargestellt. Der bei 136—138° schmelzende Körper war noch nicht vollkommen rein, da er einen zu geringen Stickstoffgehalt aufwies. Doch reichte weder Zeit noch Material zu einer weiteren Untersuchung.

Oxydation des Ketons: 0.5 g Keton werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 2.5 ccm 15-proz. Wasserstoffsperoxyd und 3.5 ccm Natronlauge (ca. 8-proz.) versetzt und erwärmt¹⁾. Die erst rotviolette Lösung entfärbt sich bald. Von einer weißen Ausscheidung wird abfiltriert. (Diese weiße Substanz, die noch nicht näher untersucht wurde, ist vielleicht ein Percarbonat.) Das Filtrat wird in eine Schale gegossen und der Alkohol unter leichten Anwärmern abgedunstet. Das beim Konzentrieren der Lösung deutlich am Geruch wahrnehmbar werdende Furfurol lässt sich auch durch die Rotfärbung mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Anilin und Eisessig nachweisen. Der nach völligem Verdampfen des Alkohols entstehende Rückstand wird in Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung fällt beim Ansäuern *p*-Nitro-benzoesäure, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Das Filtrat davon wird ausgeäthert; beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbbraunes Gemenge, aus dem Brenzschleimsäure vom unscharfen Schmp. 125° sublimiert. Ihr Nachweis erfolgt durch Mischprobe und die Farbreaktion mit Isatin-Schwefelsäure.

Eine andere Art der Oxydation mittels Permanganats in Acetonlösung liefert ebenfalls neben amorphen Substanzen *p*-Nitrobenzoësäure und Brenzschleimsäure.

¹⁾ Nach einer von Hrn. Prof. Dr. Weitz fründlichst mitgeteilten Methode.
