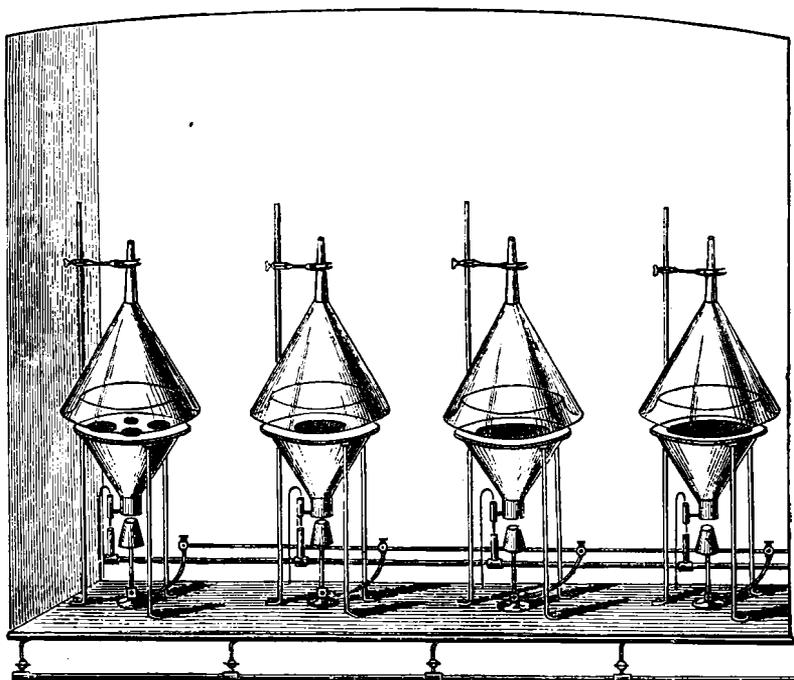


Herabtropfen condensirter Säure auf Wasserbad und Tischplatte, resp. Boden der Capelle, vermieden, während die Entleerung der Trichter, da der Bug derselben circa 100 ccm fasst, nur selten vorgenommen werden muss. — Die Art der Anordnung der mit Schutztrichtern versehenen constanten Wasserbäder in den für die quantitative Analyse bestimmten Capellen des hiesigen Laboratoriums ergibt sich aus der folgenden Skizze:



Zürich, im December 1883.

524. A. Basler: Beiträge zur Kenntniss substituierter β -Lactone der aromatischen Reihe und Derivate der Zimmtsäure.

(Eingegangen am 1. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I.

Nachdem es A. Einhorn gelungen war, in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2208) unter ähnlichen Bedingungen wie R. Fittig (Ann. 195), mit grösster Wahrscheinlichkeit ein bis jetzt nach Fittig's zahlreichen Untersuchungen als nicht existenzfähig erschienenenes β -Lacton zu bekommen, war es einerseits von Interesse, diese Untersuchung auch

auf die Parareihe auszudehnen, andererseits (im 2. Theile dieser Arbeit) den Einfluss anderer Substituenten im Benzolkerne auf die Lactonbildung zu studiren.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung Prof. Baeyer's und im Einvernehmen mit Hrn. A. Einhorn in dessen Laboratorium (im Sommer 1883) ausgeführt. Die Arbeit war Anfang August (1883) bis zu dem Alanin (incl.) vollendet. Der 2. Theil wurde in Prof. Fittig's Laboratorium (Strassburg i. E.) begonnen und hoffe ich in Bälde näheres darüber mittheilen zu können.

Die *p*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure,
 $C_6H_4(NO_2)CHBr---CH_2---CO_2H$.

Versuche zur Darstellung dieser Säure, Bromwasserstoff in wässriger Lösung (bei 0° ges.) in der Kälte oder Wärme an die *p*-Nitrozimmtsäure oder deren Ester zu addiren, gaben keine oder sehr geringe Resultate, ebensowenig mit Bromwasserstoff in Eisessig (bei 0° ges.) in der Kälte; nur der Ester hatte hierbei Bromwasserstoff addirt, war aber nicht oder kaum verseift. Dagegen erhält man fast quantitativ (95 pCt.) die reine Säure, wenn man (nicht wie Einhorn (diese Berichte XVI, 2208) die freie *p*-Nitrozimmtsäure, sondern den umkrystallisirten trockenen Ester derselben mit der fünffachen Menge des (bei 0° ges.) Bromwasserstoffs in Eisessig in geschlossenem Rohre 2—3 Stunden erhitzt (bei 100°) und dann mit dem Wasser im Wasserbade erkalten lässt. Die Säure scheidet sich so in wohlausgebildeten, farblosen, zugespitzten Säulen ab. Man giesst die hellgelbe Mutterlauge ab in verdünnte Essigsäure und wäscht die Krystalle mit ebensolcher aus, schliesslich mit kaltem Wasser, presst gut ab und lässt sie in gewöhnlicher Temperatur trocknen. Sie sind schon rein genug zur weiteren Verarbeitung. Will man sie zur Analyse nochmals umkrystallisiren, so geschehe dies aus wasserfreiem Aceton oder Alkohol (h.), woraus die Säure in würfelartigen, weissen, gestreiften Krystallen sich absetzt, die bei 170—172° unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser (zersetzt).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	39.42	39.56	39.81 pCt.
H	2.91	3.40	2.98 »
Br	29.19	28.57	28.47 »

Verhalten der Säure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unersetzt in der Kälte; in der Wärme wird sie zersetzt.

Auffallend wäre dem gegenüber das Verhalten der Orthosäure (diese Berichte XVI, 2209), die sich sogar mit concentrirter Schwefelsäure kochen (!) lassen soll, während sie doch bei ihrem Schmelzpunkt zersetzt wird! (?) (ibid.).

Mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) längere Zeit gekocht entsteht *p*-Nitrozimmtsäure aus intermediär gebildeter *p*-Nitrophenylmilchsäure durch Wasserabspaltung.

Mit Wasser (20fache Menge) erhitzt, ergab 27.5 pCt. (der gebromten Säure) mit Ligroin (h.) extrahirtes *p*-Nitrostyrol und 72 pCt. *p*-Nitrophenylmilchsäure neben Spuren von Nitrozimmtsäure.

Mit Na_2CO_3 in Siedehitze: gab 29 pCt. Nitrostyrol und 63 bis 65 pCt. (der gebromten Säure) *p*-Nitrophenylmilchsäure neben sehr wenig *p*-Nitrozimmtsäure.

Mit KOH: entsteht in der Kälte Lacton und dann viel Nitro- milchsäure, neben sehr wenig Nitrostyrol.

In alkoholischer Lösung entsteht fast nur *p*-Nitrozimmtsäure (eine Bestätigung von Erlenmeyer's Ansichten (diese Berichte XIV, 1319).

Gegen Soda in der Kälte:

Fittig (Ann. 195, p. 133) erhielt aus der Hydrobromzimmtsäure schon bei 0° der Hauptmenge nach Styrol (65 pCt.) neben wenig Phenylmilchsäure und Zimmtsäure. Hier verläuft der Process ganz ähnlich dem in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2209), näheres bei dem Lacton.

Gegen wässriges Ammoniak:

Löst man die gebromte Säure vorsichtig in der gerade genügenden Menge desselben, so erstarrt nach kurzer Zeit das Ganze zu einem Brei von Krystallnadeln des β -Lactones (Sdp. 90°); mit überschüssiger Ammoniaklösung jedoch krystallisirt in farblos grossen Blättchen das weiter unten zu besprechende β -Alanin vom Schmp. 170°.

Gegen Temperaturerhöhung:

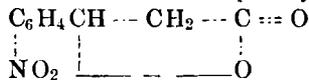
Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die gebromte Säure unter Bromwasserstoffentwicklung.

Der gebromte Aether, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHBr}---\text{CH}_2---\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Bei dem Versuche das Rohprodukt der gebromten Säure (aus freier *p*-Nitrozimmtsäure) aus Alkohol umzukrystallisiren schieden sich (in Folge des geringen Bromwasserstoffgehaltes, siehe Ann. 195, p. 140) die farblosen Blättchen dieses Aethers aus vom Sdp. 80—81°, derselbe Körper der aus der gebromten Säure durch Einleiten von

Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht. Derselbe ist sehr beständig gegen Wasser und Soda und giebt erst bei langem Kochen damit Bromwasserstoff ab unter Bildung von *p*-Nitrozimmtsäure, ohne jedoch Nitrostyrol oder die zu erwartende Nitrophenylmilchsäure zu geben. Es wirft dies ein Licht auf die von Fittig betonte Wichtigkeit des Wasserstoffs respektive Metallatoms (in der CO₂H-Gruppe) bei der Lactonbildung. Dieser Aether ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Das β -Lacton der Paranitrophenylmilchsäure,



Bei ganz analoger Behandlung der gebromten Säure, wie Fittig (Ann. 195) und Einhorn (diese Berichte XVI, 2209) mit Sodalösung in der Kälte (4 Theile calcinirter Soda in 100 Theile Wasser auf 12 Theile feinst pulverisirte gebromte Säure) trübt sich die anfangs klare (und rasch filtrirte) Lösung und erstarrt bald zu einem Brei von farblosen Krystallnadeln (90—95 Procenttheile). Nach 6—10 Stunden abfiltrirt, gut abgepresst und aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt, restirte ein in farblosen Spiessen krystallisirter Körper vom Schmp. 91.9° dessen Analyse und Verhalten, sowie Bildungsweise und Analogie mit der Orthoverbindung ihn höchst wahrscheinlich als das β -Lacton der *p*-Nitrophenylmilchsäure erscheinen liessen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	55.95	56.21	55.62 pCt.
H	3.62	4.01	4.11 »

Der Körper löst sich leicht in heissem Benzol, Alkohol, Aether (krystallisirt in Würfeln).

Im alkalischen Filtrat des Lactones waren sehr geringe Mengen von Nitromilchsäure, -Zimmtsäure und Spuren von -Styrol nachzuweisen.

Dass hier ein β -Lacton vorliegt, geht noch aus folgenden Thatsachen hervor:

1. Wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt (circa 100°) spaltet das Lacton Kohlensäure ab und geht glatt in *p*-Nitrostyrol über, ebenso, wenn es mit Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt wird.

2. Nimmt das Lacton mit Leichtigkeit Bromwasserstoff (in Eisessig) beim Stehen oder rascher beim Erwärmen (auf etwa 80°) auf und regenerirt die gebromte Säure (Schmelzpunkt 170°).

3. Schon mit Wasser (oder Alkalien) geht das Lacton in die entsprechende Oxyssäure über, und diese lässt sich wieder mit Bromwasserstoff auf 150° erhitzt in die gebromte Säure überführen.

4. Aus der Identität dieser Oxysäure,
 $(C_6H_4(NO_2)CHOH---CH_2CO_2H,$
 mit dem Oxydationsprodukte der Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd
 mit Aldehyd (Schmelzpunkt 129—131°).

Aus allen diesen Gründen, der Leichtigkeit, mit der das Brom der gebromten Säure mit dem Metallatom derselben bei der Salzbildung heraustritt, sowie den schon von Einhorn (diese Berichte XVI, 2210 u. f.) angeführten Gründen bei der gebromten Säure der Orthoreihe, ferner aus den Untersuchungen Erlenmeyer's über die Haloödwasserstoff-addition an ungesättigte Säuren (diese Berichte XIV, 1318) geht mit allergrösster Wahrscheinlichkeit hervor, dass auch hier in der That ein β -Lacton vorliege.

Es wird aber noch von besonderem Interesse sein zu zeigen, ob nur die Nitrogruppe diesen Einfluss ausübt, oder ob auch andere Substituenten β -Lactone existenzfähig machen. Diese zweite Frage hoffe ich in Bälde im zweiten Theil dieser Arbeit näher beleuchten zu können.

Da es von Wichtigkeit zur Bestimmung der Molekulargrösse des Lactons war, so versuchte ich das in der Orthoreihe (diese Berichte XVI, 2212) nicht erhältliche Amidlacton darzustellen.

Versuche der Reduktion des Nitrolactons mit den verschiedensten Reduktionsmitteln ergaben stets unkrystallisirbare, uneinladende Produkte, und es war überhaupt nach Versuchen der Einwirkung von Ammoniak (und Anilin) auf das Lacton höchst unwahrscheinlich, überhaupt ein Amidolacton fassen zu können, da stets zu erwarten war, dass, wie bei Ammoniak, die Amidogruppe des reducirten Lactons in das nicht reducirte eingriffe.

Die dahin zielenden Versuche der Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf das Lacton (die ich in dem zweiten Theile der Abhandlung ausführlicher besprechen werde) ergaben Körper, in welchen die Amidogruppe am β -Kohlenstoff sitzt, also ein β -Alanin der Parareihe wäre. Das Ammoniakwirkungprodukt des Lactons und das der gebromten Säure sind, wie ich hier bemerken will, offenbar identisch (Schmelzpunkt 170—172°). Näheres später.

Das *p*-Nitrostyrol, $C_6H_4(NO_2)CH::=CH_2.$

Neben den oben erwähnten Bildungen dieses Körpers gewinnt man denselben am besten entweder durch Erhitzen des Lactons über den Schmelzpunkt und Extrahiren mit niedrig siedendem Ligroïn oder man erhitzt das Lacton am Rückflusskühler mit der 10—15fachen Eisessigmenge (wasserfrei!) etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden. Man verdünnt mit ziemlich viel Wasser und extrahirt mit heissem Ligroïn oder treibt mit Wasserdampf (nach Neutralisation) über. Die in Lösung gebliebene Milchsäure extrahirt man mit Aether.

Aus der Ligoönlösung krystallisirt in der Kälte das Nitrostyrol in wohl ausgebildeten, gelblichen, stark lichtbrechenden Prismen, die bei 29° schmelzen; der Geruch des Nitrostyrols erinnert sehr an Zimmtaldehyd, der Geschmack ist bittersüß brennend. Das Nitrostyrol polymerisirt sich leicht beim Stehen oder Erhitzen zu einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper.

Es ist nicht unzersetzt destillirbar. In kaltem Wasser, Ligoöln sehr schwer löslich, löst es sich dagegen leicht in warmem Alkohol, Benzol und Ligoöln, noch leichter in Aether.

Es ist dieser Körper ebenso wenig mit dem von Simon (Ann. 31, p. 269) und später von Blyth und Hofmann beschriebenen Nitrostyrol identisch, wie die Ortho- und Metaverbindung; überhaupt scheint jener kein einfach nitrirtes Styrol zu sein.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	64.43	64.68	64.20 pCt.
H	4.79	5.16	5.21 »

Das *p*-Nitrostyrol-dibromid, $C_6H_4NO_2CHBr---CH_2Br$.

Das Nitrostyrol verbindet sich leicht mit Brom entweder in Lösung oder mit Bromdämpfen. Man krystallisirt das Rohprodukt am besten aus heissem Ligoöln um.

Die strahligen, schwachgelblich gefärbten Krystalle schmelzen bei 72—73° und sind leicht löslich in Benzol (heiss), sowie in heissem Aether, Alkohol, etwas schwerer in Ligoöln.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	31.06	30.91 pCt.
H	2.30	2.60 »
Br	51.79	51.29 »

Versuche, ein krystallisirendes Amidostyrol oder dessen Acetylverbindung zu erhalten ist mir bis jetzt noch nicht geglückt; ich erhielt stets ein zähes, hellbraunes Oel, das sich leicht in Säuren löst.

Die *p*-Nitrophenyl- β -milchsäure,
 $C_6H_4NO_2CHOH---CH_2.COOH$.

Zur Darstellung dieser erhitzt man am besten das Lacton mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler bis zur klaren Lösung. Beim Eindampfen krystallisirt die Säure in farblosen Spiessen (abgestumpfte Säulen) aus vom Schmelzpunkt 130—132° und ist ohne Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	51.11	51.23	51.40 pCt.
H	4.26	4.49	4.18 »

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin. Sie ist gegenüber dem Lacton sehr beständig, eine Thatsache, die zeigt, wie sich hier, gegenüber dem Verhalten der Lactone und Oxy-säuren Fittig's, die Stabilität nach der Oxysäure verschoben hat, offenbar durch den Einfluss der Substitution (NO_2).

Die Säure löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und fällt unverändert wieder aus; gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sie sich wie die Orthosäure. Die *p*-Nitrozimmtsäurebildung dabei erklärt auch das Verhalten der getrockneten Säure (s. oben) gegen verdünnte Schwefelsäure.

Mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff in Eisessig geht diese Milchsäure bei 150° im Rohre in die gebromte Säure über.

Nicht so leicht geht die Rückbildung des Lactons aus ihr durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf dem Wasserbade und im Rohre bei 120° (neben Nitrostyrol).

Von den Salzen der *p*-Nitrophenylmilchsäure, die gut krystallisiren, ist das Kalksalz in sehr schön ausgebildeten, gelben Säulen zu erhalten; ebenso in farblosen Prismen das Silbersalz.

Bei der freien Nitrosäure sind auch hier, wie bei der Phenylmilchsäure die Ueberschmelzungserscheinungen charakteristisch.

Der Aethylester, in Aether ziemlich schwer löslich, krystallisirt in concentrisch-strahligen, seidenglänzenden Aggregaten. Schmelzpunkt $45-46^\circ$.

Der Methylester krystallisirt in farblosen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt $72-74^\circ$.

Ich bin zur Zeit mit der Untersuchung des Einflusses der Brom-, Amido-, Hydroxylsubstitutionsprodukte der Zimmtsäure auf die β -Lactonbildung beschäftigt.

Strassburg i/E., 29. November 1883.