

Versuche, das Pyridin durch Erhitzen mit Phosphor- und Antimonpentachlorid direkt zu chloriren, führten zu andern, ebenfalls kristallisirten Produkten, die noch nicht eingehender untersucht wurden.

Das Studium dieser Körper, sowie der Produkte, welche aus Pyridindisulfosäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Cyankalium und Alkalien bei höherer Temperatur entstehen, möchten wir uns vorbehalten.

#### 151. Gotthold Prausnitz: Ueber das $\beta$ -Lacton der Metanitrophenylmilchsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. März.)

Nachdem es Einhorn<sup>1)</sup> gelungen war, durch Behandlung der Orthonitrophenylbrompropionsäure mit Sodalösung das  $\beta$ -Lacton der Orthonitrophenylmilchsäure zu isoliren, schien es von Interesse zu untersuchen, ob in der Reihe der aromatischen Substanzen die Existenz von nitrirten  $\beta$ -Lactonen abhängig sei von der Stellung der Nitrogruppen im Kern dieser Verbindungen. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Baeyer überliess es mir Hr. Einhorn, diese Frage an den Derivaten der Metanitrozimmtsäure zu prüfen und ich erlaube mir in Folgendem, die gefundenen Resultate mitzuthellen.

#### Metanitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure.

Diese Substanz wurde durch Addition von Bromwasserstoff an die Metanitrozimmtsäure dargestellt; welche letztere sich nach der Perkin'schen Reaction durch Condensation des Metanitrobenzaldehyds mit Essigsäureanhydrid und trockenem essigsauren Natron leicht gewinnen lässt und schon von R. Schiff<sup>2)</sup> und Tiemann u. Oppermann<sup>3)</sup> erhalten worden ist. Bei meinen Darstellungen der Nitrozimmtsäure wandte ich auf 120 g Aldehyd 180 g Essigsäureanhydrid und 80 g trocknes Natriumacetat an und erhitzte die Substanzen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 8 Stunden bei 170 bis 180° im Oelbade. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, von wenig gebildetem Harz abfiltrirt und die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, der weisse Niederschlag colirt

1) Diese Berichte XIII, 2208.

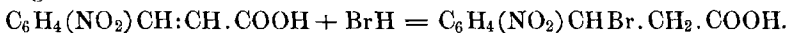
2) Diese Berichte XI, 1782.

3) Diese Berichte XIII, 2060.

und getrocknet. Die so erhaltene Säure war genügend rein, um weiter auf Nitrophenylbrompropionsäure verarbeitet zu werden; ich verfuhr dabei in folgender Weise: Die fein gepulverte Substanz wurde mit der fünffachen Menge Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade bei Siedetemperatur eine halbe Stunde lang erhitzt. Der Inhalt der erkalteten Röhren wurde auf Eiswasser gegossen, hierbei schied sich ein farbloses Oel aus, das nach einigen Stunden erstarrte; der feste Körper wurde abfiltrirt und getrocknet. Um denselben rein darzustellen, wurde er in Benzol gelöst und bei 0° durch Ligroïn ausgefällt. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 96° und ist reine Metanitrophenylbrompropionsäure, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_8NO_4Br$
	I.	II.	
C	39.24	39.60	39.42 pCt.
H	3.06	3.10	2.92 »
N	5.11	4.93	5.11 »
Br	28.90	28.70	29.19 »

Nach den bekannten Analogien ist es wohl kaum zweifelhaft, dass vorliegende Substanz das Brom vom  $\beta$ -Kohlenstoffatom enthält; mit dieser Annahme stimmt ihr ganzes chemisches Verhalten überein, indem sie mit Alkalien behandelt, Metanitrozimmtsäure giebt und fähig ist, ein Lacton zu bilden. Man ist also berechtigt, ihre Bildungsweise folgendermaassen zu formuliren:



Unlöslich ist die Säure in Petroleumäther, sehr schwer löst sie sich in siedendem Toluol und siedendem Ligroïn, besser in Benzol und verdünntem Alkohol, während sie von Eisessig, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol sehr leicht aufgenommen wird.

Beim Kochen mit Wasser bildet die Metanitrophenylbrompropionsäure hauptsächlich Styrol; nebenbei entstehen geringe Quantitäten von Nitrozimmtsäure und Nitrophenylmilchsäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte auf und kann aus der Lösung unverändert abgefällt werden; kocht man jedoch die schwefelsaure Lösung, so zersetzt sich die bromhaltige Säure vollständig.

Mit überschüssigen Alkalien behandelt, bildet sich Metanitrozimmtsäure zurück.

Wird die feingepulverte Säure mit der wässrigen Lösung einer zur Neutralisation erforderlichen Menge kohlen-sauren Natrons bei Siedehitze versetzt, so bildet sich neben 30 pCt. Nitrostyrol 10 pCt. Nitrophenylmilchsäure und 20 pCt. Nitrozimmtsäure.



—15° zu einer Krystallmasse erstarrt und bereits wieder bei —5° schmilzt. Ausser in Aether ist das Nitrostyrol leicht löslich in absolutem Alkohol, Ligroin, Chloroform und Eisessig.

Die Analysen ergaben die für das Nitrostyrol verlangten Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7NO_2$
	I.	II.	
C	64.56	64.90	64.43 pCt.
H	4.87	5.0	4.79 »

Das Metanitrostyrol ist ebensowenig wie das von Einhorn<sup>1)</sup> beschriebene Orthoderivat und die von Basler<sup>2)</sup> hergestellte Paraverbindung identisch mit dem Körper, welchen Simon<sup>3)</sup> und Hoffmann und Blyth<sup>4)</sup> beim Nitriren von Styrol erhalten und als Nitrostyrol angesprochen haben.

Wird das Styrol in Eisessig oder Chloroform gelöst und so lange Brom tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr farblos bleibt, so erstarrt sie sehr schnell zu einer Krystallmasse, die sich in absolutem Alkohol ziemlich leicht löst und hieraus in wohlausgebildeten, fast farblosen Krystallen erhalten wird; sie schmelzen bei 78—79°. Der Körper ist das Metanitrostyroidibromid,



wie aus den bei der Analyse erhaltenen Zahlen hervorgeht.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7(NO_2)Br_2$
C	31.47	31.06 pCt.
H	2.49	2.26 »
N	4.7	4.53 »
Br	51.6	51.88 »

Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäure,  $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2 \cdot COOH$ .

Folgende Darstellungsweise liefert die beste Ausbeute. Man zerlegt die *m*-Nitrophenylbrompropionsäure in der Wärme mit Sodalösung, destillirt das gebildete Nitrostyrol mit Wasserdämpfen ab und säuert hierauf die Flüssigkeit an; es fällt regenerirte Nitrozimmtsäure aus; diese wird abfiltrirt, und nun schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Lösungsmittels die Milchsäure, die sich aus ihrer wässrigen Lösung in weissen, fettglänzenden Blättchen abscheidet; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2208.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3006.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

Die Analyse ergibt:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9NO_5$
	I.	II.	
C	51.6	51.2	51.1 pCt.
H	4.35	4.6	4.22 »
N	6.78	—	6.63 »

Wird die Milchsäure mit Eisessig, der bei  $0^{\circ}$  mit Bromwasserstoff gesättigt war, in Röhren eingeschmolzen und einige Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt, so bekommt man die Nitrophenylbrompropionsäure, aus der sie dargestellt wurde, zurück.

Von Salzen der Nitrophenylmilchsäure wurde das Barytsalz, welches in langen, farblosen, strahlig angeordneten Krystallen auskrystallisirte, und das Bleisalz dargestellt; letzteres wurde in fettglänzenden Blättchen erhalten.

Ich bin in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Einhorn damit beschäftigt, noch einige weitere Derivate der Metanitrozimmtsäure zu untersuchen, und hoffen wir, bald Weiteres berichten zu können.

## 152. C. Schmitt und A. Cobenzl: Beitrag zur Constitution der Fettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

Wie das Verhalten des Gallisins bei höherer Temperatur zeigte, war es entschieden sehr interessant, zu ermitteln, wie sich andere Verbindungen der Fettreihe bei ähnlicher Behandlung verhielten.

Es scheint bisher noch nicht im System versucht worden zu sein, die Abspaltung von Kohlensäure bei ein- oder mehrbasischen Säuren in der Hitze eingehender zu studiren, wie es z. B. bei dem Pyridin oder Chinolin, Mono- resp. Polycarbonsäuren theilweise schon geschehen ist. Auch in der Fettreihe sind mehrere Andeutungen im bisher gefundenen Material gegeben, dass eine gewisse Regelmässigkeit im Zerfall von mehrbasischen Säuren in minderbasische und Kohlensäure stattfinden muss. So zerfällt bekanntlich Bernsteinsäure unter gewissen Umständen in Propionsäure und Kohlensäure, giebt aber beim Erhitzen für sich unter Abgabe von Wasser das entsprechende Anhydrid. Desoxalsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Traubensäure und Kohlensäure; ähnliches Verhalten zeigen Weinsäure, Malonsäure etc.