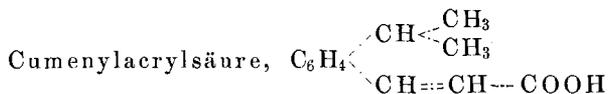


467. Alfred Einhorn und Wilhelm Hess: Ueber das
 β -Lacton der Isopropylnitrophenylmilchsäure.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem aus Derivaten der drei isomeren Nitrozimmtsäuren β -Lactone dargestellt worden sind, haben wir im Folgenden versucht, von einer substituirten Nitrozimmtsäure, nämlich einer Nitrocumenylacrylsäure, ausgehend, zu einem neuen β -Lacton zu gelangen.



Zur Darstellung dieser Säure haben wir uns mit geringen Abänderungen an die von Perkin¹⁾ gegebenen Vorschriften gehalten. Cuminaldehyd wurde mit dem gleichen Gewichtstheil Essigsäureanhydrid und dem halben Gewichtstheil Natriumacetat im Oelbade am Rückflusskühler 24 Stunden lang auf 150—160° erhitzt, so dass sich die Masse stets im gelinden Sieden befand. Darauf wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, mit kohlen-saurem Natron übersättigt und aufgekocht. Ein braunes Oel, das ungelöst blieb und aus unverändertem Cuminaldehyd nebst geringen Mengen von Zersetzungsprodukten bestand, filtrirten wir ab und schüttelten das Filtrat noch zweimal mit ziemlich viel Aether aus, um die in Lösung gegangenen Theile des Oels zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit erhitzen wir endlich in einer Schale zur Vertreibung des gelösten Aethers und fällten dann durch Zusatz einer Mineralsäure die Cumenylacrylsäure aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen in der Regel zur weiteren Verarbeitung genügend rein war. Im Zustande vollständiger Reinheit erhält man sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Sie besitzt dann den Schmelzpunkt 157—158°, und ihre übrigen Eigenschaften werden in Uebereinstimmung mit den Angaben Perkin's gefunden. Auch durch eine Elementaranalyse bestätigten wir ihre Reinheit.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$		Gefunden
C	75.79	75.66 pCt.
H	7.37	7.40 »

¹⁾ Journal of the chemical society 1877, I, 388.

Nitrierung der Cumenylacrylsäure.

Perkin (a. a. O.) giebt an, dass beim Eintragen von Cumenylacrylsäure in kalte, rauchende Salpetersäure ein Nitroprodukt entsteht, welches sich aus der Lösung abscheidet und aus Alkohol krystallisirt. Wie wir im Folgenden zeigen werden, ist dieser Körper nichts anderes als Paranitrozimmtsäure. Eine Nitrocumenylacrylsäure entsteht zwar dabei ebenfalls, ja sogar in weitaus überwiegender Menge, dieselbe bleibt aber in der Salpetersäure gelöst und scheidet sich erst beim Eingiessen der Lösung in Wasser in gelblichen Flocken aus. Versuche, die wir unter verschiedenen Bedingungen anstellten, ergaben, dass die Bildung beider Säuren neben einander immer stattfindet, mag man bei Zimmertemperatur oder unter 0° , mit gewöhnlicher rauchender oder mit abgerauchter Salpetersäure nitriren. In der Regel werden 10—12 pCt. vom Gewicht der angewandten Cumenylacrylsäure an Paranitrozimmtsäure erhalten. Wir nitriren auf folgende Weise: Die feingepulverte Cumenylacrylsäure wird in das zwanzigfache Gewicht rauchender Salpetersäure nach und nach unter stetem Umrühren eingetragen und für Eiskühlung gesorgt. Lässt man das Gefäss, in welchem die Nitrierung vorgenommen wird, nun noch einige Zeit im Eise stehen, so scheidet sich die gebildete Paranitrozimmtsäure aus und kann mittelst Glaswolle abfiltrirt werden. Wir haben es jedoch bequemer gefunden, die Salpetersäure direkt in viel Wasser zu giessen und das hierdurch abgeschiedene Gemenge der beiden Säuren nach dem Auswaschen und Trocknen durch Krystallisation aus Alkohol zu trennen, in welchem die Paranitrozimmtsäure bekanntlich sehr schwer, die Nitrocumenylacrylsäure hingegen leicht löslich ist.

Paranitrozimmtsäure. Um die Identität der erhaltenen Paranitrozimmtsäure mit der direkt aus Zimmtsäure gewonnenen sicher festzustellen, haben wir beide sorgfältig mit einander verglichen und die vollkommenste Uebereinstimmung in allen Eigenschaften, im Schmelzpunkt (285°), der Krystallform, der schweren Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln constatiren können. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_9H_7NO_4$	I.	II.	III.
C	55.96	56.42	—	— pCt.
H	3.63	3.92	—	— »
N	7.25	—	7.78	7.25 »

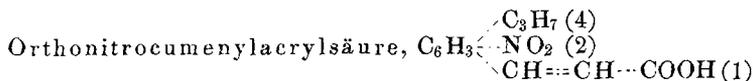
Ausserdem wurden aus unserer Paranitrozimmtsäure noch die folgenden Derivate dargestellt und durch Bestimmung der Schmelzpunkte identificirt: Durch Oxydation mit Permanganatlösung erhielten wir Paranitrobenzoësäure (Schmp. 238°) und durch Addition von

Bromwasserstoffsäure u. s. w. die folgenden, von Basler ¹⁾ untersuchten Verbindungen: Paranitrophenyl- β -brompropionsäure (Schmp. 170 bis 172°), β -Lacton der Paranitrophenylmilchsäure (Schmp. 91—92°), Paranitrophenylactamid (Schmp. 167°).

Endlich haben wir, um uns zu überzeugen, dass die Entstehung der Paranitrozimmtsäure nicht veranlasst wird durch einen etwaigen Zimmtsäuregehalt der Cumenylacrylsäure, auch noch ein Quantum der völlig reinen Substanz, von der oben eine Analyse mitgeteilt wurde, in gleicher Weise nitriert und auch hier die Bildung der Paranitrozimmtsäure beobachtet; es ist somit unzweifelhaft festgestellt, dass die Salpetersäure in der Weise auf die Cumenylacrylsäure einzuwirken im Stande ist, dass die Isopropylgruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird:



Die Thatsache, dass durch ein so mässig wirkendes Agens wie kalte Salpetersäure ein Alkylradikal vom Benzolkern einer substituirten, aromatischen Substanz abgespalten und durch eine negative Gruppe ersetzt wird, erscheint in hohem Grade bemerkenswerth und steht unseres Wissens bisher ohne Analogie da.



Diesen Körper erhält man aus dem Gemenge der rohen Nitrosäuren durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem er leicht löslich ist, in derben, harten, prismatischen Krystallen von geringem Glanz und strohgelber Farbe. Er zeigt dann den Schmelzpunkt 152—153°, giebt bei der Elementaranalyse scharf stimmende Werthe und ist in diesem Zustande zur Herstellung der weiter unten beschriebenen Derivate vollständig geeignet, indessen enthält die so gewonnene Verbindung doch noch eine geringe, durch die Analyse allerdings nicht mehr nachweisbare Verunreinigung, welche ihre Krystallisationsfähigkeit beeinträchtigt, den Schmelzpunkt erniedrigt und auch auf die Farbe von Einfluss ist. Stellt man nämlich das Baryumsalz der Säure dar, reinigt es durch Umkrystallisiren und scheidet aus ihm wieder die Säure ab, so erhält man sie beim Umkrystallisiren in prachtvollen, glänzenden, langen Nadeln von schwach weingelber

¹⁾ Diese Berichte XVI, 3001; XVII, 1494.

Farbe und dem Schmelzpunkt 156—157°, welcher auch beim weiteren Umkrystallisiren constant bleibt und also auffallender Weise nur um einen Grad niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der nichtnitrirten Säure.

Die Elementaranalyse ergab Folgendes:

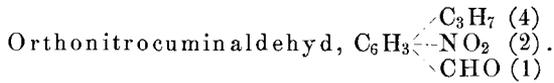
	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	61.28	61.28	61.28	— pCt.
H	5.53	5.57	5.79	— »
N	5.96	—	—	6.17 »

Die Nitrocumenylacrylsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Wasser und anscheinend gar nicht in Ligroin; erwärmt man sie mit reiner, concentrirter Salzsäure, so findet unter Zersetzung eine Braunfärbung statt; die Orthonitrozimmtsäure giebt bekanntlich unter denselben Umständen die charakteristische, blaue Lösung. Von den Salzen der Nitrocumenylacrylsäure wurden hergestellt das Baryumsalz, welches aus warmem Wasser in langen Nadeln krystallisirt, das Calcium- und das Silber-salz; letzteres fällt beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Flocken aus. Das Blei-, Zink- und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge. Der Methyläther stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dünne, zu dichten Büscheln vereinigte Nadeln dar.

Was die Constitution der Nitrocumenylacrylsäure anlangt, so war es zunächst noch zweifelhaft, ob die Säure die Nitrogruppe in der Ortho- oder Metastellung zum Acrylsäurerest enthält. Zur Entscheidung dieser Frage schien uns folgender Weg der einfachste. Bei geeigneter Oxydation musste die ungesättigte Seitenkette der vorliegenden Isopropylnitrozimmtsäure an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt werden und — analog wie die Zimmtsäure Benzaldehyd giebt — zu einem Isopropylnitrobenzaldehyd führen. Von den beiden theoretisch möglichen Nitrocuminaldehyden ist nur das Metanitrocuminol vom Schmelzpunkt 54° bekannt. Stimmt nun dessen Eigenschaften nicht mit denen des aus der Nitrocumenylacrylsäure herzustellenden Aldehyds überein, so musste letzterer der noch unbekannte Orthonitrocuminaldehyd sein und demzufolge bei der Behandlung mit Aceton und Natronlauge die von Baeyer und Drewsen¹⁾ entdeckte, für die in der Orthostellung nitrirten, aromatischen Aldehyde so ungemein charakteristische Indigoreaktion zeigen. Hiermit wäre denn auch bewiesen, dass in der vorliegenden Nitrocumenylacrylsäure die Nitrogruppe sich in der Orthostellung zum Acrylsäurerest befindet. Dies

¹⁾ Diese Berichte XV, 2856.

ist nun wirklich der Fall, wie aus den folgenden Experimenten hervorgeht.



Oxydirt man genau nach der Vorschrift, welche der Eine von uns ¹⁾ für die Herstellung des Orthonitrobenzaldehyds aus Orthonitrozimmtsäure empfohlen hat, die Nitrocumenylacrylsäure mit Permanganatlösung, indem man während der Oxydation zu gleicher Zeit die kaltgehaltene Flüssigkeit mit Benzol ausschüttelt, so nimmt dieses ein Oel auf, welches nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibt und ein Nitrocuminaldehyd ist. Es wurde mit Wasserdämpfen destillirt, hierauf in die in schönen Nadeln krystallisirende Bisulfitverbindung übergeführt, welche beim Auswaschen mit absolutem Alkohol und Aether vollständig weiss erhalten werden konnte, aus dieser mit heisser Sodalösung wieder abgeschieden und dann mit Wasserdämpfen abermals übergetrieben. Der so gereinigte Aldehyd wurde dem Destillat mit Aether entzogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestillirt. Es blieb der Aldehyd auch jetzt als Oel zurück, welches beim mehrtägigen Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure bei Sommertemperatur nur geringe Neigung zum Krystallisiren zeigte und nur wenige weisse Krystalle absetzte. Wie alle Aldehyde, reducirt derselbe ammoniakalische Silberlösung.

Die Elementaranalyse des ölförmigen Nitrocuminaldehyds führte zu folgenden Werthen:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.18	62.54 pCt.
H	5.70	5.85 »

Die Eigenschaften dieses Körpers lassen erkennen, dass er mit dem bekannten Metanitrocuminol nicht identisch, sondern nur isomer — also Orthonitrocuminol ist. Diese Auffassungsweise findet im Folgenden eine willkommene Bestätigung.

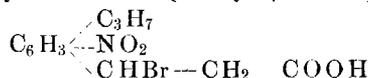
Condensirt man den Aldehyd mit Aceton und Natronlauge, so scheidet sich in reichlicher Menge ein blauer Farbstoff ab, welcher nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser, in dem er unlöslich ist, aus heissem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt und so in schön ausgebildeten blauen Krystallen erhalten wurde, welche starken Kupferglanz besitzen. Ausser in den angeführten Lösungsmitteln ist dieser Farbstoff auch noch in Aether löslich; diese Lösungen zeigen das

¹⁾ Einhorn, diese Berichte XVII, 119.

Indigospektrum. Hiermit stimmen auch die übrigen Eigenschaften, welche wir an diesem Körper beobachtet haben, überein, so dass die Annahme wohl gerechtfertigt erscheint, dass derselbe nichts anderes als Diisopropylindigo ist. Beim starken Erhitzen nämlich verwandelt er sich in einen rothen Dampf und sublimirt, in concentrirter reiner Schwefelsäure löst er sich zunächst mit brauner Farbe auf, beim Erhitzen wird die Lösung schnell grün und dann blau; endlich giebt er bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkalischer Lösung eine Küpe.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass in der Regel aus der letzten alkoholischen Mutterlauge der Nitrocumenylacrylsäure noch eine geringe, zur Analyse nicht ausreichende Menge einer anderen Säure vom Schmelzpunkt 126—127° erhalten wurde.

Paraisopropylorthonitrophenyl- β -brompropionsäure,



Wird die Nitrocumenylacrylsäure in fein gepulvertem Zustande mit einem Ueberschuss von Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde, in ein Rohr eingeschlossen und im Wasserbad auf 100° erhitzt, so löst sie sich sehr schnell auf. Nach 10 Minuten wird die Röhre aus dem Wasserbad genommen, geöffnet und der Inhalt in Wasser gegossen. Das Additionsprodukt scheidet sich ölig ab, erstarrt aber in kurzer Zeit zu einem festen Kuchen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man die Verbindung in kleinen prachtvoll seidenglänzenden Prismen, welche in reinem Zustand fast farblos sind und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{Br}$	Gefunden	
C	45.61	45.22	— pCt.
H	4.43	4.96	— »
Br	25.25	—	24.47 »

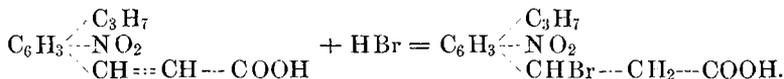
Der Körper schmilzt bei 127° unter Braunfärbung, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhafte Gasentwicklung ein, er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Durch Ligroin wird er aus diesen Lösungen in kleinen, sich langsam abscheidenden Kryställchen gefällt.

Nach Analogie mit der Phenyl- β -brompropionsäure¹⁾ und der Orthonitrophenyl- β -brompropionsäure²⁾, welche aus Zimmtsäure resp. Orthonitrozimmtsäure in derselben Weise durch Addition von Bromwasserstoffsäure entstehen, kann es kaum einem Zweifel unterworfen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 303,

²⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

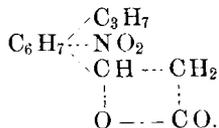
sein, dass die vorliegende gebromte Säure das Bromatom in derselben Stellung enthält wie die genannten Körper, so dass wir für die beschriebene Reaktion folgende Gleichung aufstellen können:



Mit dieser Auffassung steht das ganze chemische Verhalten des Körpers im Einklang.

Er bildet bei der Behandlung mit Sodalösung ein Lacton, mit Ammoniak das Lactamid, unter dem Einfluss überschüssiger Alkalien spaltet er die Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte in demselben Sinne ab, wie sie angelagert wurde, das gleiche findet statt beim Erwärmen mit Schwefelsäure. In heissem Wasser löst sich die Säure Anfangs unverändert auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; beim längeren Kochen findet jedoch Zersetzung statt; die Flüssigkeit färbt sich grün, es tritt der Geruch nach Nitroisopropylvinylbenzol auf und die Lösung enthält nun eine geringe Menge von Nitrocumenylacrylsäure.

β -Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure,



Wenn man die Paraisopropylorthonitrophenyl- β -brompropionsäure in ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien zur Lösung bringt und nun sofort ansäuert, so fällt die unveränderte Substanz wieder aus, ein Beweis dafür, dass ihre Salze wenigstens kurze Zeit in der Lösung existenzfähig sind. Erst bei etwas längerer Einwirkung wird die gebromte Säure verändert und zwar je nach der Natur oder der Menge des Reagenzes verschieden. Ueberschüssige Aetzkalien regeneriren, wie schon angegeben wurde, die Nitrocumenylacrylsäure, während bei der Behandlung mit gerade so viel Alkalilauge, als zur Neutralisation erforderlich ist, oder bei der Einwirkung beliebiger Mengen Soda das β -Lacton der Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure gebildet wird.

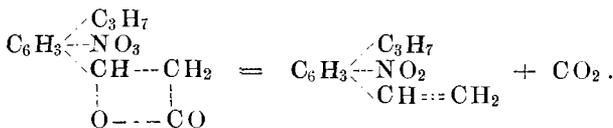
Der beste und einfachste Weg, welcher zu dieser neuen Verbindung führt, ist der zuletzt erwähnte. Es hat sich für die Ausbeute als vortheilhaft erwiesen, einen grösseren Ueberschuss von kohlen-saurem Natron zu vermeiden und nur soviel Sodalösung anzuwenden, dass die Flüssigkeit, nachdem klare Lösung erfolgt ist, eben schwach alkalisch reagirt, es beginnt alsdann bald die Ausscheidung des

Lactons in Form von zarten Kryställchen; man lässt die Lösung mit Vortheil 12 Stunden stehen und filtrirt dann ab. Das Filtrat ist roth gefärbt, besitzt den Geruch nach Isopropylnitrostyrol und enthält ausserdem geringe Mengen von Nitrocumenylacrylsäure und Isopropyl-nitrophenylmilchsäure. Das Hauptprodukt der Reaction ist indessen das Lacton, welches man nach dem Trocknen am zweckmässigsten aus absolutem, frisch über Kalk destillirtem Alkohol in der Weise umkrystallisirt, dass man es in dem auf 30—40° erwärmten Alkohol löst, hierauf mit Thierkohle durchschüttelt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Man erhält so das Lacton in harten, farblosen, matten Krystallen. Einmal erfüllte sich die alkoholische Lösung nach kurzem Stehen über Schwefelsäure mit prachtvollen, mehrere Decimeter langen Nadeln, welche aber bereits Tags darauf in die gewöhnlichen matten Krystalle umgewandelt waren. Später haben wir diese Nadeln nicht mehr erhalten; vielleicht liegt hier ein Fall von Dimorphie vor.

Die Elementaranalyse des Lactons ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.28	61.06	— pCt.
H	5.53	5.62	— »
N	5.96	—	5.92 »

Das Lacton schmilzt bei 73°, bei stärkerem Erhitzen tritt zunächst der Geruch nach Isopropylnitrostyrol auf, und endlich findet unter Blaufärbung und Gasentwicklung totale Zersetzung statt. Der blaue Rückstand, in Chloroform gelöst, zeigte das Indigospektrum. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich das Lacton leicht, schwieriger in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Grünfärbung. Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kohlensäure und Isopropylnitrostyrol:

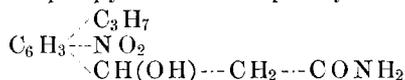


Von concentrirter Schwefelsäure wird das Lacton unter Gelbfärbung gelöst. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün. Trägt man dieselbe in Wasser ein, so fällt ein grüner Farbstoff in Flocken aus, der von Chloroform aufgenommen wird.

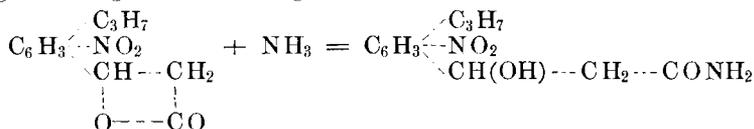
Erhitzt man das Lacton mit in Eisessig gelöster Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr 10 Minuten auf 100°, so wird es in die gebromte Säure zurückverwandelt.

Bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien oder kohlensaurem Kalk und noch glatter beim Kochen mit Aetzalkalien geht es in die Salze der Isopropylorthonitrophenylmilchsäure über.

Paraisopropylorthonitrophenyllactamid,



Erwärmt man das β -Lacton der Paraisopropyl-*o*-nitrophenylmilchsäure mit wässrigem Ammoniak so lange, bis es in Lösung gegangen ist, so scheidet sich aus letzterer beim Erkalten bald das Paraisopropylorthonitrophenyllactamid in Krystallen ab; die Reaktion verläuft gemäss folgender Gleichung:



In beträchtlicher Menge kann man diesen Körper, wie oben schon angedeutet wurde, aus der Paraisopropyl-*o*-nitrophenyl- β -brompropionsäure erhalten. Wenn man diese nämlich in verdünntem Ammoniak unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses auflöst, so entsteht das Lacton; sobald man indessen zu der neutralisirten Lösung noch einen Ueberschuss von Ammoniak giebt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein vom Lacton total verschiedener Körper aus, nämlich das Lactamid. Nach den Erfahrungen, welche Basler¹⁾ unlängst beim Studium der Paranitrophenylbrompropionsäure gemacht hat, ist anzunehmen, dass auch diese Entstehungsweise des neuen Lactamids der intermediären Bildung des Lactons zuzuschreiben ist.

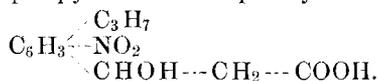
Zur Reinigung wurde das Lactamid aus Alkohol umkrystallisirt und hierbei in glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen von schwach grünlichgelber Farbe erhalten, die bei 150° schmelzen und bei der Elementaranalyse zu folgendem Ergebniss führten:

Ber. für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄		Gefunden	
C	57.14	57.27	— pCt.
H	6.35	6.51	— »
N	11.11	—	11.20 »

Das Lactamid wird ziemlich leicht von heissem Wasser aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; in Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht, während es in Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich ist. Durch Behandlung mit Säuren kann es verseift werden, von Natronlauge wird es unter Ammoniakentwicklung und Grünfärbung zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1494.

Paraisopropylorthonitrophenylmilchsäure,



Wir haben oben gesehen, dass die Paraisopropylorthonitrophenylbrompropionsäure bei der Behandlung mit kalter Sodalösung in das Lacton übergeht und ferner, dass dieses beim Kochen mit kohlen-saurem Natron die entsprechende Milchsäure bildet. Hieraus ergibt sich für die Herstellung der letzteren eine Methode, welche die vorherige Isolirung des Lactons unnöthig macht. Trägt man nämlich die feingepulverte, gebromte Säure in eine zum Sieden erhitzte, ziemlich concentrirte Sodalösung ein, so bildet sich aus dem höchst wahrscheinlich intermediär entstehenden Lacton sofort in der Lösung die Milchsäure; zu gleicher Zeit tritt in geringer Menge Isopropylnitrostyrol auf, welches mit Wasserdämpfen abdestillirt werden kann. Säuert man nun die alkalische Flüssigkeit an, so krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der gebildeten Oxyssäure aus, den in Lösung gebliebenen Rest gewinnt man entweder durch Ausschütteln mit Aether oder durch Eindampfen der Flüssigkeit. Bei diesem Verfahren haben wir die Rückbildung von Nitrocumenylacrylsäure und die Entstehung von Diisopropylindigo nicht beobachten können, deren niedere Homologe in der Orthonitrozimmtsäurereihe¹⁾, wenn man auf analoge Weise verfährt, stets auftreten.

Auf sehr zweckmässige Weise kann man die Milchsäure auch aus dem Isopropylnitrophenyllactamid herstellen. Kocht man dasselbe nämlich mit verdünnten Säuren, und zwar am besten mit einer Mischung von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser einige Zeit, so wird das Amid verseift, und man erhält in reichlicher Menge die Milchsäure.

Zur Reinigung wird die auf dem einen oder anderen Wege hergestellte Oxyssäure aus heissem, mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Man erhält sie so in silberglänzenden, flitterigen Blättchen von schwach weingelber Farbe, die den Schmelzpunkt 119 — 120^o zeigen. In heissem Wasser löst sich die Säure ziemlich leicht, viel weniger in kaltem. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton wird sie leicht, schwieriger von Schwefelkohlenstoff und so gut wie gar nicht von Ligroin aufgenommen. Ihre Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für C ₁₂ H ₁₅ NO ₅	Gefunden	
C	56.92	57.29	— pCt.
H	5.93	6.16	— »
N	5.53	—	5.60 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2208.

Von den Salzen wurden krystallisirt erhalten das Natriumsalz, das Calciumsalz, welches sich aus heissem Wasser in durchsichtigen Prismen ausschied, ferner das Baryumsalz, welches in äusserst feinen, warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten werden konnte, und das Cadmiumsalz, das rundliche Tafeln darstellte. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht schwärzt. Das Kupfer-, Blei- und Zinksalz sind schwer lösliche Niederschläge. Erwärmt man die Säure mit Bromwasserstoff in Eisessig 10 Minuten im Rohr auf 100°, so wird sie in die gebromte Säure zurückverwandelt. Beim mehrstündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° spaltet sie Wasser ab und es bildet sich Nitrocumenylacrylsäure.



Am besten gewinnt man diesen Körper beim Zersetzen der gebromten Säure mit heisser Sodalösung, wenn man ihn der Reaktionsflüssigkeit sofort durch Destillation mit Wasserdämpfen entzieht. Er geht dabei als schwach gelblich gefärbtes Oel über und wird aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wird das Lösungsmittel abdestillirt, wobei der nitrirte Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Die Ausbeute, welche diese Methode gewährt, ist eine geringe, da, wie oben erwähnt, der weitaus grösste Theil der gebromten Säure bei dieser Reaktion in die Milchsäure übergeführt wird.

Das so gewonnene Isopropylnitrostyrol ist ein Oel von angenehm aromatischem Geruch, welches in Wasser unlöslich ist, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht aufgenommen wird. Selbst in einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Der Körper ist ziemlich unbeständig und färbt sich in Folge von Zersetzung sehr bald braun; lässt man ihn mehrere Tage über Schwefelsäure stehen und unterwirft ihn dann von Neuem der Destillation mit Wasserdämpfen, so hinterbleibt im Destillationskolben eine beträchtliche Menge Zersetzungsprodukte in Form von braunen, harzigen Materien. Bei diesen unerquicklichen Eigenschaften kann es nicht Wunder nehmen, dass es uns nicht gelang, genau stimmende analytische Belege für die Zusammensetzung der Verbindung zu erhalten. Während die für Wasserstoff und Stickstoff gefundenen Werthe den von der Theorie geforderten entsprechen, wurde constant um ein Procent zu wenig Kohlenstoff erhalten, trotzdem wir die Analysen mit Substanzen verschiedener Darstellung, die ein- und auch zweimal durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurden, ausgeführt haben.

besonders interessante Resultate verspricht. Condensationen des Ortho-nitrozimtaldehyds mit Aceton, Brenztraubensäure u. s. w., sollen versucht werden, der Perkin'schen Reaction ist derselbe schon mit Erfolg unterworfen worden, auch auf den Zimtaldehyd wird diese Untersuchung ausgedehnt.

München, den 12. August 1884.

469. A. Reuter: Zur analytischen Bestimmung der drei Xylole des Steinkohlentheeröls.

(Eingegangen am 14. August.)

Einige Beobachtungen über das Verhalten der drei Xylole gegen Salpetersäure und Schwefelsäure lassen mir die Zulässigkeit einer approximativen Werthbestimmung des Xylols im Steinkohlentheer, wie sie von Iw. Lewinstein (diese Berichte XVII, 444) angewandt, zweifelhaft erscheinen. Sie mögen hier folgen:

Die Arbeiten von Brückner (diese Berichte IX, 406), Wroblewsky (diese Berichte XII, 1226), Ador und Rilliet (diese Berichte XII, 2300) zeigen, dass man ganz reines Metaxylole durch Behandlung der Xylole mit verdünnter Salpetersäure nicht erhält, auch wenn man, wie die beiden Letztgenannten, durch das gereinigte metaxylolesulfosaure Natron hindurchgegangen. Lewinstein wendet zur Entfernung des Ortho- und Paraxylole aus dem Rohxylole bedeutend stärkere Salpetersäure an. In diesem Falle wird aber das Metaxylole angegriffen. Ich kann eine Salpetersäure von der angegebenen Concentration direkt zur Darstellung der Metatoluylsäure empfehlen. Die Ausbeute ist befriedigend und man umgeht das lästige Arbeiten mit Salpetersäure bei 130—150°, wie es von Brückner und Ador und Rilliet ausgeführt. Aus gereinigtem metaxylolesulfosaurem Natron dargestelltes Metaxylole kocht man mehrere Stunden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (2 Volumen Säure vom specifischen Gewicht 1.4 mit 3 Volumen Wasser verdünnt). Man bläst den unangegriffenen Kohlenwasserstoff im Dampfstrom ab, bis der Kolbenrückstand schwerer als Wasser. Reinigt man nun in bekannter Weise den Kohlenwasserstoff von mitgerissenen Nitroprodukten und Säuren, die freilich schon grösstentheils Metaxyloleprodukte sind, so erhält man leicht ein innerhalb eines Grades siedendes Metaxylole. Dies habe ich nun mit Salpetersäure von oben erwähnter Concentration behandelt, das oben stehende Oel im Dampfstrom destillirt, bis der Rückstand schwerer als Wasser, das Uebergegangene wieder mit der ursprünglichen Sal-