

## Mittheilungen.

### 40. C. Engler und Oscar Zielke: Einige weitere Derivate des Acetophenons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht nach der Reaction, nach welcher wir früher aus Acetophenon zu der Mandelsäure gelangten<sup>1)</sup>, durch Einwirkung von Alkalien auf  $\omega$ -Dibrom-*p*-Nitroacetophenon die *p*-Nitromandelsäure darzustellen, machten wir einige Wahrnehmungen, die wir, da diese Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt werden können, zur Veröffentlichung bringen.

Das *p*-Nitroacetophenon versuchten wir zuerst nach der Gevekohtschen Methode zu bereiten, erhielten aber nur geringe Ausbeute. Insbesondere die Darstellung der Kaliumverbindung des *p*-Nitrobenzoylacetessigesters bedingt grosse Verluste, wobei wir übrigens den bisherigen Angaben entgegen die Beobachtung machten, dass der *p*-Nitrobenzoylacetessigester in reinem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur keine Flüssigkeit, sondern ein fester bei 54—55° schmelzender Körper ist. Günstigere Resultate ergab die Methode von Drewson<sup>2)</sup> mit Nitrophenylpropionsäure und Schwefelsäure. Wir erhielten jedoch noch bessere Ausbeuten (etwa 25 pCt. der theoretischen), wenn wir statt der freien Säure den Aethylester, und die besten (ca. 50 pCt. der theoretischen), wenn wir nach dem von Perkin und Bellenot<sup>3)</sup> modificirten Verfahren arbeiteten. Lässt man *p*-Nitrophenylpropionsäureester 10—12 Stunden bei 35—40° mit concentrirter Schwefelsäure stehen, so löst er sich vollständig darin auf, die erhaltene Lösung von *p*-Nitrobenzoylessigsäure giesst man in viel Wasser und kocht bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Das ausgeschiedene *p*-Nitroacetophenon krystallisirt man aus Schwefelkohlenstoff und darauf aus verdünntem Weingeist unter Anwendung von Thierkohle um.

Mit Phenylhydrazin bildet das Keton eine Verbindung, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 132° schmilzt (gefunden 12.20 pCt. Stickstoff, berechnet 12.12 pCt.).

<sup>1)</sup> Engler und Wöhrle, diese Berichte XX, 2202.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **212**, 159.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 326.

$\omega$ -Brom-*p*-Nitroacetophenon,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2Br$ , wird erhalten durch langsames Vermischen molecularer Mengen Nitroacetophenons und Brom, beide in Eisessig gelöst, zuletzt Kochen der Mischung und Ausscheidung des Ketons mit Wasser, wobei die Hauptmasse auskrystallisirt; den Rest fällt man durch weiteren Wasserzusatz. Durch Lösen in Benzol und Vermischen der warmen Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung erhält man das Bromid rein. Es krystallisirt in rosettenförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt  $98^\circ$ , die löslich sind in Benzol, Aceton, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	39.32	39.34 pCt.
H	2.58	2.46 »
Br	32.17	32.70 »

Mit Phenylhydrazin giebt das Monobromid eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung.

*p*-Nitrobenzoylcarbinol,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ , erhält man aus der vorgehenden Verbindung durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessiglösung, Verdünnen mit etwas Wasser und Weiterkochen. Die ausgeschiedene gelbe Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; sie schmilzt bei  $121^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet
C	52.98	53.04 pCt.
H	4.38	3.87 »

Das Carbinol löst sich leicht in Alkalien beim Erwärmen. Mit Phenylhydrazin bildet es eine rothe krystallinische Masse.

$\omega$ -Dibrom-*p*-Nitroacetophenon,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CHBr_2$ . Da sich nach unseren Versuchen bei Einwirkung von Brom kein Tribromid zu bilden vermag, versetzt man die Lösung des Nitroacetophenons in Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, kocht und verfährt dann zur Reindarstellung wie beim Monobromid. Das Dibromid krystallisirt aus Benzol und Petroläther in grossen dünnen quadratischen Tafeln, welche an der Luft rasch undurchsichtig werden, wahrscheinlich in Folge anfänglichen Gehalts an Krystallbenzol; vor der Analyse wurde deshalb mehrere Stunden bei  $50-60^\circ$  getrocknet. Schmelzpunkt  $67.4^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet
C	29.43	29.72 pCt.
H	1.69	1.55 »
Br	49.11	49.53 »

Es löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig und Aether, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht verändert.

Einwirkung von Alkalien auf Dibrom-*p*-Nitroacetophenon.

Nach Versuchen des Einen von uns mit Wöhrle bildet das Dibromid des *o*-Nitroacetophenons mit Alkalien *o*-Nitromandelsäure. Diese Reaction verläuft aber bei der Paraverbindung wesentlich anders. Erwärmt man das Dibromid mit Sodalösung, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein gelber Niederschlag erhalten wird. Durch Kochen mit Alkohol lässt sich daraus *p*-Nitrobenzoësäure ausziehen. Da ausserdem stark bromoformartiger Geruch auftritt, muss angenommen werden, dass ein Theil des Dibromides in analoger Weise wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon, wobei Benzamid und Methylenbromid entstehen<sup>1)</sup>, in Nitrobenzoësäure und Methylenbromid zerlegt werde. Nur unter Anwendung der berechneten Menge ganz verdünnter Kalilauge (1:50) lässt sich etwas *p*-Nitromandelsäure erhalten. Nach zwölfstündigem Stehen des Dibromides mit der Kalilauge unter öfterem Umschütteln filtrirt man von dem ungelöst gebliebenen Dibromid ab, fällt die Nitrobenzoesäure durch Ansäuern des Filtrates aus, und extrahirt aus der Lösung mittelst Aether die *p*-Nitromandelsäure, die aber durch wiederholtes Auflösen in Wasser von noch anhaftender Nitrobenzoësäure befreit werden musste. Nur der Vergleich mit einer auf anderem Wege dargestellten *p*-Nitromandelsäure machte die Identificirung möglich.

*p*-Azoxybenzoylameisensäure. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Einwirkungsproductes von Alkalien auf Dibrom-*p*-Nitroacetophenon giebt mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser graublau wird, zugleich scheiden sich Flocken derselben Farbe ab. Da nach dieser Reaction die Vermuthung nahe lag, dass ein Derivat der Benzoylameisensäure vorhanden sei, welches sich durch Einwirkung von Alkalien auf Nitromandelsäure gebildet haben konnte, wurde die von uns nach anderer Methode gewonnene *p*-Nitromandelsäure bezw. deren Methylester mit Alkalien behandelt. In der That entstand hierbei das gleiche Product wie bei der Einwirkung der Alkalien auf das Dibromnitroacetophenon. Man erhält dasselbe rein, wenn man den Aethylester der *p*-Nitromandelsäure mit concentrirter Sodalösung kocht, das sofort sich ausscheidende Natriumsalz abfiltrirt, in heissem Wasser löst und mittelst Salzsäure die Säure ausscheidet, die dann noch aus Aether umkrystallisirt werden muss. Sie bildet gelbe Krystallkörner, die gegen 190° unter nachfolgendem Verpuffen schmelzen.

<sup>1)</sup> Engler und Hassenkamp, diese Berichte XVIII, 2241.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind leicht, das Natriumsalz schwer löslich, so dass dieses aus der wässrigen Lösung der Säure durch concentrirte Sodalösung als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt werden kann. Die Salze der alkalischen Erd- und der Schwermetalle sind insgesamt schwer- oder unlöslich.

Der Methylester löst sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt  $173-175^{\circ}$ , die erst bei  $220^{\circ}$  anfangen sich zu zersetzen.

Ausser der schon oben erwähnten Färbung mit thiophenhaltigem Benzol ist das Verhalten beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure charakteristisch, indem dabei ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich Kohlenoxyd, entweicht. Diese Reactionen sprechen für das Vorhandensein der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{COOH}$ , da Benzoylameisensäure und viele ihrer Derivate sich ebenso verhalten.

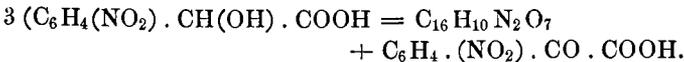
Die Verbrennung ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$
C	56.51	56.27	56.11 pCt.
H	3.11	3.22	2.92 »

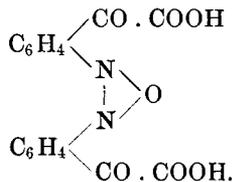
Der aus der Säure dargestellte Methylester wurde ebenfalls verbrannt:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$
C	58.22	58.37 pCt.
H	4.04	3.78 »

Demnach ist die neue Säure aus der *p*-Nitromandelsäure wahrscheinlich nach folgender Reaction entstanden:



Die Constitution der neuen Säure würde sein:



Die als Nebenproduct angenommene bisher nicht dargestellte *p*-Nitrobenzoylameisensäure konnte nicht isolirt werden. In der Voraussetzung, dass sie ebenso wie die entsprechende Ortho- und Meta-Verbindung in Wasser leicht löslich sei, suchten wir sie aus dem Filtrat der gefällten Azoxysäure mittelst Aether zu extrahiren; doch liess sich in der extrahirten Säure, welche grösstentheils aus unzersetzter *p*-Nitro-

mandelsäure zu bestehen scheint, nur durch die Rothfärbung mit Schwefelsäure ein Schluss auf die Anwesenheit einer Benzoylameisensäure ziehen, wobei zudem nicht ausgeschlossen ist, dass die Reaction durch einen Rest der Azoxysäure veranlasst sei.

Der merkwürdige Vorgang bei der Umwandlung der *p*-Nitromandelsäure, wobei unter dem Einfluss der Alkalien der Sauerstoff der Nitrogruppe die Seitenkette oxydirt, ist keineswegs ganz neu, da beispielsweise M. Jaffé bei der Destillation von *o*-Nitrobenzylalkohol mit wässrigem Kali Azoxybenzoësäure und *o*-Nitrotoluol erhielt. Ebenso beobachteten Bender und Schultz, dass *p*-Nitrotoluol-*o*-Sulfosäure durch Alkalien in Azoxystilbendisulfosäure umgewandelt wird; analog das *p*-Nitrotoluol in Azoxydistilben.

Eine Regelmässigkeit, etwa bedingt durch die Stellung der Nitrogruppe, scheint bei diesen Umwandlungen nicht vorhanden zu sein, denn während z. B. bei der Nitromandelsäure die Parastellung der Nitrogruppe erwähntes Verhalten bedingt, eine gleiche Reaction bei der Orthoverbindung nicht eintritt, ist es beim Benzylalkohol gerade die *o*-Nitroverbindung, bei welcher die Umwandlung in die Azoxyverbindung beobachtet wurde.

#### 41. C. Engler und Oskar Zielke: Zur Darstellung der Nitromandelsäuren.

[Aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die directe Darstellung der Nitromandelsäuren wegen der leichten Oxydation der Säure beim Nitriren nicht gelingt, ist man auf die indirecten Wege angewiesen, von denen der durch Winkler — Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Benzaldehyd —, sowie der von Wöhrle und dem Einen von uns angezeigte — Verseifung des Dibromacetophenons — als die praktikabelsten erscheinen.

Die Orthonitromandelsäure nach der zuerst angedeuteten Methode darzustellen, ist von C. Beyer vergeblich versucht worden. Ihre Darstellung gelang uns jedoch auf dem zweiten Wege, durch Behandlung des  $\omega$ -Dibrom-*o*-Nitroacetophenons mit verdünnten Alkalien. Der von uns gefundene hohe Schmelzpunkt (140°) gegenüber dem der Para- und Meta-Nitrosäure (126 bzw. 119—120°), insbesondere auch die von uns bei der versuchten Darstellung der *p*-Nitromandelsäure aus dem Dibromid des Nitroacetophenons gemachten Erfahrungen