

**217. Hans Meerwein und G. Schroeter:  
Über die Nitrierungsprodukte der  $\beta$ -Phenylglutarsäure.**

(III. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In unserer letzten Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir angegeben, daß die »*o*-Nitro- $\beta$ -phenylglutarsäure« durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine isomere »Iso-*o*-nitrophenylglutarsäure« umgewandelt werde, die von der ersteren durch eine Schmelzpunktsdifferenz von 28°, sowie durch erheblich geringere Löslichkeit unterschieden war; auch die aus den beiden Säuren gewonnenen Ester, Anhydride, Anilidsäuren und Anile zeigten starke Schmelzpunktsdifferenzen. Dagegen gaben beide Säuren bei der Reduktion mit Zinnchlorür dieselbe Hydrocarbostyryl- $\gamma$ -essigsäure. Die sogen. Iso-*o*-nitrophenylglutarsäure hatten wir schließlich noch aus der *p*-Amino-*o*-nitrophenylglutarsäure durch Ersatz der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Wasserstoff gewonnen. Die durch Nitrieren von  $\beta$ -Phenylglutarsäure, nach Abtrennung der sehr schwer löslichen *p*-Nitrosäure, gewonnene *o*-Nitrophenylglutarsäure hielten wir für einheitlich, da sie auch bei oft wiederholtem Umkrystallisieren ihren Schmelzpunkt nicht änderte, und da auch bei oft wiederholten Darstellungen stets eine Säure von gleichen Eigenschaften erhalten wurde<sup>2)</sup>. Zwar hatten wir durch sehr sorgfältige Fraktionierung der rohen *o*-Nitrophenylglutarsäure ca. 2% *m*-Nitrophenylglutarsäure (vergl. l. c., S. 2672 Anm.) isoliert, konnten jedoch mehr von dieser Säure durch weiteres Fraktionieren nicht erlangen.

Dennoch hat sich gezeigt, daß auch die gereinigte *o*-Nitrophenylglutarsäure vom konstanten Schmp. 176° noch erhebliche Mengen (15—20%) *m*-Nitrophenylglutarsäure enthält, und daß die vermeintliche Isomerisation mit Schwefelammonium zur sogen. »Iso-*o*-nitrophenylglutarsäure« nichts anderes als ein weiterer Reinigungsprozeß ist, indem die *m*-Nitrosäure durch Schwefelammonium reduziert und in Form ihrer Reduktionsprodukte in der salzsauren Mutterlauge zurückgehalten wird, während die eigentliche *o*-Nitrophenylglutarsäure unangegriffen bleibt. Zu dieser Annahme wurden wir schon vor längerer Zeit geführt, als es uns gelang, aus der ätherischen Lösung des früher beschriebenen Dimethylesters der »*o*-Nitrophenylglutarsäure (Schmp. 176°)« durch

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **35**, 2073 [1902]; **36**, 2670 [1903] und Hans Meerwein, Inauguraldissertation, Bonn 1902.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Avery und Beans, Amer. Chem. Journ. **28**, 55 [1902].

sehr sorgfältiges fraktioniertes Fällen mit Petroläther erhebliche Mengen des Dimethylesters der »Iso-*o*-nitrophenylglutarsäure« (vergl. l. c., S. 2673) zu isolieren: Diese Erscheinung durch eine spontane Umlagerung des einen in den anderen Ester zu erklären, schien uns nach unseren sonstigen Erfahrungen bei diesen Körpern nicht zulässig.

Als wir dann für eine erneute Untersuchung der Hydrocarbostyryl- $\gamma$ -essigsäure eine größere Menge rohe *o*-Nitrophenylglutarsäure mit Zinnchlorür reduzierten, erhielten wir beim Aufarbeiten der salzsauren Mutterlauge von der Hydrocarbostyrylessigsäure eine Aminosäure — und zwar aus 100 g Nitrosäure je 15–20 g —, welche nach dem Umkrystallisieren aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser weiße Nadeln bildet, die bei 214.5° unter Zersetzung schmelzen; die Titration mit Phenolphthalein und Natron ergab auf eine Aminophenylglutarsäure stimmende Werte.

0.3485 g Sbst. brauchten 31.50 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$C_{11}H_{13}O_4N$ . Ber. NaOH 35.98. Gef. NaOH 36.15.

Die neue Aminosäure sieht der früher (l. c., S. 2075) dargestellten *p*-Aminophenylglutarsäure (Schmp. 217° unter Zersetzung) sehr ähnlich, jedoch schmilzt ihr Dimethylester, der aus Benzol-Petroläther in großen, durchsichtigen Oktaedern mit abgeplatteten Spitzen erscheint, bei 46°, während der in kleinen Blättchen krystallisierende Dimethylester der *p*-Aminosäure bei 63° schmilzt. Die Analyse des Dimethylesters der neuen Aminophenylglutarsäure ergab folgendes Resultat.

0.1925 g Sbst.: 0.4381 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{17}O_4N$ . Ber. C 62.15, H 6.77.

Gef. » 62.07, » 6.95.

Daß diese Säure *m*-Aminophenyl-glutarsäure ist, geht daraus hervor, daß sie auch aus der *m*-Nitro- $\beta$ -phenylglutarsäure entsteht, die Knoevenagel<sup>1)</sup> aus dem Kondensationsprodukte von 1 Mol. *m*-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Acetessigester dargestellt hat. Die aus dieser Säure durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnene *m*-Aminophenylglutarsäure (Schmp. 214.5° unter Zersetzung) und ihr Dimethylester (Schmp. 46°) waren identisch mit den oben beschriebenen Produkten.

Eine Reinigung der rohen *o*-Nitrophenylglutarsäure gelang uns, außer durch die Schwefelammonium-Behandlung oder die Fraktionierung des Dimethylesters (s. oben), auch durch Oxydation mit Permanganat, welches Reagens die *o*-Nitrosäure weniger stark angreift als die *m*-Nitrosäure.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **303**, 235 [1898]; vergl. auch Avery und Gere, Amer. Chem. Journ. **28**, 51 [1902].

20 g rohe *o*-Nitrophenylglutarsäure wurden mit 1.5 l 4-prozentiger Permanganatlösung bis zur Entfärbung gekocht (ca. 1 Stunde); aus der filtrierten und eingedampften Lösung wurden 6 g reine *o*-Nitrophenylglutarsäure vom Schmp. 205° erhalten; der Rest der Säuren war zu Kohlensäure und Oxalsäure verbrannt.

Schließlich haben wir zur weiteren Klarstellung der Verhältnisse, die uns zu dem anfänglichen Irrtum führten, die Löslichkeit der rohen *o*-Nitrophenylglutarsäure (Schmp. 176°) in Wasser genau bestimmt und mit der Löslichkeit reiner *o*-Nitrophenylglutarsäure (Schmp. 205°) und reiner *m*-Nitrophenylglutarsäure (Schmp. 204°) einerseits und eines künstlich hergestellten Gemisches der *o*- und *m*-Nitrophenylglutarsäure andererseits verglichen.

Dieses Gemisch wurde hergestellt, indem die ammoniakalischen Lösungen von 70 % *o*-Nitrosäure und 30 % *m*-Nitrosäure gemengt und mit Salzsäure ausgefällt wurden; das Gemisch schmolz bei 177°, also ebenda, wo rohe *o*-Nitrophenylglutarsäure schmilzt; der Schmelzpunkt wird wenig beeinflusst, wenn man das Gemisch in anderen Verhältnissen herstellt, weil die beiden Komponenten, *o*- und *m*-Nitrosäure, ebenfalls fast den gleichen Schmelzpunkt: 204° und 205°, haben. Die Löslichkeit des künstlichen Säuregemisches ist nur wenig geringer als die der rohen *o*-Nitrophenylglutarsäure, ist aber 2.5-mal so stark als die der reinen *o*-Nitrosäure und mehr als 10-mal so stark als die der reinen *m*-Nitrosäure:

*o*-Nitrosäure (Schmp. 205°):

100 g Wasser lösen beim Siedepunkt 15.8 g Säure.

*m*-Nitrosäure (Schmp. 204°):

100 g Wasser lösen beim Siedepunkt 3.6 g Säure.

Rohe *o*-Nitrosäure (Schmp. 176°):

100 g Wasser lösen beim Siedepunkt 46.2 g Säure.

Gemisch von 70 % *o*-Nitrosäure und 30 % *m*-Nitrosäure  
(Schmp. 177°):

100 g Wasser lösen beim Siedepunkt 38.6 g Säure.

Das endgültige Resultat der Nitrierung von  $\beta$ -Phenylglutarsäure unter den l. c. angegebenen Bedingungen ist also das folgende:

Es entstehen ca. 50 % *p*-Nitrophenylglutarsäure, ca. 38 % *o*-Nitrophenylglutarsäure und ca. 12 % *m*-Nitrophenylglutarsäure.

Die *p*-Nitrosäure kann durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgetrennt werden; die ebenfalls schwer lösliche *m*-Nitrosäure dagegen bleibt bei der *o*-Nitrosäure und läßt sich auch durch fraktionierte Kristallisation nur sehr unvollkommen abtrennen. Jedoch kann man die *o*-Säure rein gewinnen 1. aus dem Dimethylester des Gemisches von *o*- und

*m*-Säure durch Äther-Petroläther, 2. durch Oxydation des Gemisches mit Permanganat, 3. bei weitem am besten, indem man die Indifferenz der *o*-Säure gegen Schwefelammonium benutzt: Das Gemisch von *o*- und *m*-Säure wird mehrere Stunden mit überschüssigem Schwefelammonium erwärmt und nach Entfernen des Schwefels mit Salzsäure die reine *o*-Nitrosäure ausgefällt. Die *p*-Nitrosäure kann man ebenfalls in reine *o*-Nitrosäure überführen, indem man erstere in *o,p*-Dinitrosäure, diese mit Schwefelammonium in *p*-Amino-*o*-nitrosäure und letztere durch Verköchen ihres Diazoniumchlorids mit Alkohol in reine *o*-Nitrophenylglutarsäure umwandelt.

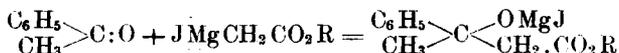
### 218. G. Schroeter: Über $\beta$ -Alkyl-zimtsäuren.

(2. Mitteilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In meiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> zeigte ich, in Gemeinschaft mit Hrn. Friedr. Wülfing<sup>2)</sup>, daß Acetophenon und Jodessigester mit Magnesium in Benzollösung spontan nach der Gleichung:



miteinander reagieren. Bei der Destillation des mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Reaktionsproduktes spaltet sich Wasser ab und beim Verseifen des Destillates, sowie auch beim Verseifen des undestillierten Rohproduktes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge wurde  $\beta$ -Methylzimtsäure erhalten.

Während  $\alpha$ -Alkylzimtsäuren nach der Perkin'schen Synthese leicht darstellbar sind, waren  $\beta$ -Alkylzimtsäuren bis vor kurzem nicht bekannt, da sich die Perkin'sche Synthese auf aromatische Ketone bekanntlich nicht übertragen läßt. Diese Lücke ist nun ausgefüllt. Denn die oben angeführte Synthese vollzieht sich mit der gleichen Leichtigkeit, wenn man das Acetophenon durch *p*-Methylacetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, Isovalerophenon, Capronophenon ersetzt; alle diese Ketone reagieren mit Jodessigester und Magnesium in Benzol nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1090 [1904].

<sup>2)</sup> Über die Synthese  $\beta$ -alkylierter Zimtsäuren und deren Umwandlungsprodukte. Inauguraldissertation, Bonn 1906.