

**299. G. Schultz und Oskar Löw: Über das Verhalten von *o*-Nitro-*p*-kresol zu Schwefelsäure. II.**

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

**$\beta$ -Acetyl-acrylsäure.**

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten wir über das Spaltungsprodukt des *o*-Nitro-*p*-kresols durch rauchende Schwefelsäure.

Im Laufe unserer Untersuchungen ergab sich, daß verdünnte Schwefelsäure weder in der Kälte, noch auf siedendem Wasserbade auf das *o*-Nitro-*p*-kresol reagiert; konzentrierte, englische Schwefelsäure wirkt hingegen bei Wasserbad-Temperatur heftig auf den Nitrokörper ein, so daß man, um Verkohlungen und ein explosives Herausschleudern der Schwefelsäure zu vermeiden, das Nitrokresol in kleinen Portionen in die auf dem Wasserbade erhitze Schwefelsäure eintrageu muß. Das hierbei entstandene Spaltungsprodukt ist identisch mit dem mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte erhaltenen.

Die besten Ausbeuten erhielten wir nach folgendem Verfahren:

100 g reines *o*-Nitro-*p*-kresol wurden, in kleinen Portionen, in 400 g auf dem Wasserbad erwärmtes Monohydrat oder englische Schwefelsäure innerhalb zweier Stunden eingetragen und öfters gut umgeschüttelt; dann wurde das Reaktionsgemisch noch etwa eine halbe Stunde erwärmt, wobei eine lebhaft entwickelte schweflige Säure und Kohlendioxyd zu bemerken war. Dann wurde das Reaktionsprodukt auf ca. 500 g Eis gegossen; es entstand eine klare, dunkelrote Lösung, welche durch Filtrieren von Flocken unveränderten Nitrokresols getrennt wurde.

Die Isolierung der entstandenen Produkte geschieht am besten durch Extraktion mit Äther in dem Extraktionsapparate von Pip. Die wäßrige Lösung des Sulfierungsgemisches wird durch Äther solange extrahiert, bis der abfließende Äther nicht mehr gelb gefärbt erscheint. Der braune ätherische Auszug wird durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung krystallisierten zwei, sich durch ihr spezifisches Gewicht und ihre Löslichkeit in Wasser unterscheidende Körper. Der spezifisch schwerere und in Wasser leichter lösliche Körper entstand in überwiegender Menge und ist identisch mit dem Spaltungsprodukte des *o*-Nitro-*p*-kresols durch rauchende Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Der oftmals aus Alkohol umkrystallisierten Substanz kommt die Formel  $C_7H_6O_2$  zu.

0.2293 g Sbst.: 0.4450 g  $CO_2$ , 0.1103 g  $H_2O$ .

$C_7H_6O_2$ . Ber. C 52.62, H 5.26.

Gef. » 52.93, » 5.39.

Der erhaltene Körper ist mit der

$\beta$ -Acetyl-acrylsäure,  $CH_3.CO.CH:CH.CO OH$ ,

identisch; durch die saure Reaktion, die Entwicklung von Kohlendioxyd mit Sodalösung und die Bildung eines Äthylesters (beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 577 [1909].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4324 [1907].

hitzen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure) vom Sdp. 206°, durch die Analyse desselben und durch die Titration der Säure ergab sich die Anwesenheit einer Carboxylgruppe, durch die Bildung eines Monosemicarbazons und eines Phenylhydrazons (in ätherischer Lösung) vom Schmp. 158° (rasch erhitzt) die Anwesenheit einer Carbonylgruppe. Das Verhalten gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat und Soda deutete auf eine ungesättigte Verbindung.

Zum Vergleiche wurde die Acetylacrylsäure synthetisch aus Monobrom-lävulinsäure<sup>1)</sup> dargestellt. Es ergab sich Übereinstimmung der Krystalle in Bezug auf Habitus (Rhomben vom Kantenswinkel 80° und 100°) und auf optische Auslöschung (schiefl), in Bezug auf Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (125°), Schmelzpunkt des Phenylhydrazons (158°, 160°), Siedepunkt des Äthylesters (206°). Die Löslichkeit ist eine gleiche, nur in Äther löst sich die synthetisch gewonnene Säure etwas leichter.

In unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>2)</sup> veröffentlichten wir bereits die Gleichung, nach welcher die Aufspaltung vor sich geht.

Die Ausbeute beträgt 50 g, das sind 61.5% der Theorie.

$\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -nitro-acrylsäure (?).

Neben der Acetylacrylsäure entstand in geringer Menge (aus 100 g *o*-Nitro-*p*-kresol 0.3—0.4 g) ein spezifisch leichterer Körper, der durch fraktionierte Krystallisation von der Acetylacrylsäure getrennt und durch Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Tierkohle in Form weißer, sich verfilzender Nadelchen erhalten werden kann. Er ist in Alkohol, heißem Wasser, Eisessig, Essigester, Aceton, Äther leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol schwer löslich und schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. Der Körper weist elektrische Eigenschaften auf und läßt sich aus diesem Grunde schlecht pulvern. Er ist stickstoffhaltig, weist jedoch keinen Schwefelgehalt auf. Der geringen Ausbeute, der schlechten und schwierigen Reinigung und seiner elektrischen Eigenschaften wegen, welche letztere das Zerkleinern erschwerten, konnten bei der Analyse nur Annäherungswerte gefunden werden.

0.1689 g Sbst.: 0.2369 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 9.2 ccm N (23.5°, 770 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 37.73, H 3.10, N 8.80.

Gef. » 38.24, » 4.88, » 8.78.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 264, 246.

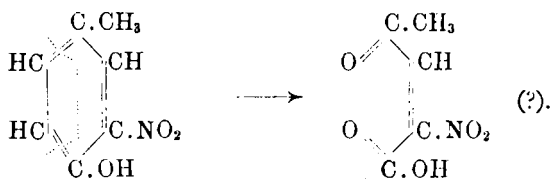
<sup>2)</sup> s. a. a. O.

Bariumsalz: rosa gefärbte, seidenglänzende Blättchen.

0.0884 g Sbst.: 0.0444 g BaSO<sub>4</sub>.

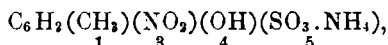
(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 30.26. Gef. Ba 29.57.

Reaktion und Salzbildung weisen auf eine Carboxylgruppe (es wurden außer dem Barium- noch das Natrium-, Kupfer- und Silber-salz dargestellt), die Hydrazonbildung auf eine Ketogruppe hin; der Körper addiert Brom und ist vielleicht mit der  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ -nitro-acrylsäure identisch:



### 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure.

Aus dem durch Äther extrahierten Sulfierungsgemisch läßt sich durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat noch ein kleiner Teil Acetylacrylsäure in Form seines leicht löslichen, amorphen Bariumsalzes gewinnen. Der abgenutzte Bariumsulfat-Rückstand weist eine orange Farbe auf, welche auch durch zehnmaliges Auskochen mit Wasser nicht zu entfernen ist. Durch Ausziehen mit heißer Salzsäure, Eindampfen des Auszuges zur Trockne und Extrahieren mit Alkohol läßt sich in geringer Menge (0.7 g) ein in gelben, durchsichtigen Nadeln krystallisierender, Stickstoff und Schwefel enthaltender Körper, das Ammoniumsalz der 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure,



gewinnen.

Der Körper wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1766 g Sbst.: 0.2196 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 14.8 ccm N (22.5°, 767 mm). — 0.2006 g Sbst.: 0.1859 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 33.6, H 4.00, N 11.20, S 12.80.

Gef. » 33.91, » 4.39, » 11.80, » 12.72.

Beim Erhitzen mit wäßrigen Alkalien entwickelt der Körper Ammoniak; dieses wurde in titrierter Schwefelsäure aufgefangen.

0.2356 g Sbst.: 0.0159 g NH<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(OH)(SO<sub>3</sub>.NH<sub>4</sub>). Ber. NH<sub>3</sub> 6.80. Gef. NH<sub>3</sub> 6.75.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser, Methyl- und heißem Äthylalkohol, ferner in Eisessig leicht, in Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol schwer löslich. Beim Erhitzen verknistert

es. In Alkalien löst es sich mit blutroter Farbe, der Farbe seiner Hydroxyl-Sulfosalze, welche durch Säuren leicht in die gelben Sulfosalze verwandelt werden.

Mit Eisenchloridlösung entsteht eine violettrote Färbung, welche durch Säure zum Verschwinden gebracht wird.

Der Konstitutionsbeweis wurde durch Vergleich des Ammoniumsalzes mit dem durch Nitrieren der *p*-Kresol-*o*-sulfosäure<sup>1)</sup> und darauf folgendem Behandeln mit Ammoniak und Salzsäure erhaltenen Ammoniumsalz, sowie durch Vergleich der aus den beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Körpern dargestellten Amidosulfosäuren erbracht.

Die beiden Ammoniumsalze glichen sich in Bezug auf Aussehen, Krystallform, Verhalten gegen Alkalien, Eisenchloridlösung usw.

### 3-Amino-4-kresol-5-sulfosäure.

Zu einer Lösung von 2 g Zinnsalz in 4.4 g Salzsäure ( $D = 1.12$ ) wurde unter Kühlen und Umschütteln 0.8 g des Ammoniumsalzes der 3-Nitro-4-kresol-5-sulfosäure hinzugefügt; nach mehrstündigem Stehen schieden sich feine, weiße, zinnhaltige Nadelchen ab, welche in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Filtrieren vom Zinn befreit wurden. Aus dem eingeeengten Filtrat scheidet sich die freie Amidosäure in Form schöner, farbloser Nadeln ab, welche sich an der Luft rötlich färben.

0.1505 g Subst.: 8.7 ccm N (17.5°, 775 mm).

$C_6H_3(CH_3)(NH_2)(OH)(SO_3H)$ . Ber. N 6.89. Gef. N 6.83.

Die Diazoverbindung ergibt mit  $\beta$ -Naphthol einen orangegelben, mit Resorcin einen carminroten Azofarbstoff.

Die aus den beiden Nitrokresolsulfosäuren erhaltenen Aminosäuren glichen sich vollständig.

München, Chemisch-technisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, im Juni 1910.

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 134163.