

Vergleichende Verseifungs-Versuche an den Acetaten von Epi-borneol, Epi-isoborneol, Borneol und Iso-borneol.

Wir haben je  $\frac{1}{100}$  Mol der 4 Acetate (1.9616 g) in 75-proz. Alkohol gelöst, mit 10 ccm 1-n. alkohol. Natronlauge versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Die Lösungen sind dann in verschlossenen Gefäßen bei 22° in einen Thermostaten eingesetzt worden und, sobald sie selbst samt der Lösung eine Temperatur von 22° erreicht hatten, herausgenommen und schnell auf 11° (Raumtemperatur) abgekühlt worden. Wir haben je 10 ccm zur Titration entnommen, die Lösungen in den Thermostaten zurückgegeben und in bestimmten Zeit-Abständen in gleicher Weise weitere je 10 ccm abpipettiert. Für die erste Titration ist die Zeit 0 angesetzt worden. Zur Titration haben wir wäßrige  $n/_{10}$ -Salzsäure verwandt. Tabelle IV enthält die Zahl der verbrauchten ccm  $n/_{10}$ -HCl. Die sich aus ihnen durch Subtraktion von 10 ergebenden ccm NaOH, die also jeweils zur Verseifung verbraucht worden sind, haben zur Aufstellung der Kurven im theoretischen Teil gedient. Der letzte Wert (nach 48 Stdn.) ist bei diesen Kurven nicht verwendet worden. Er zeigt, daß beim leichtest verseifbaren Acetat, beim Epi-bornylacetat, die Reaktion praktisch vollständig verlaufen ist, während beim Iso-bornylacetat erst wenig mehr als die Hälfte verseift worden ist.

Tabelle IV. ccm  $n/_{10}$ -HCl:

Zeit in Stdn.	0	1 $\frac{1}{4}$	4	6 $\frac{3}{4}$	9	23	28	48
Epi-bornylacetat .....	7.8	5.6	2.95	2.15	1.8	0.45	0.4	0.05
Epi-isobornylacetat .....	8.7	7.1	4.75	3.6	3.0	1.4	1.1	0.6
Bornylacetat .....	8.3	6.35	3.65	2.55	2.2	0.85	0.7	0.4
Iso-bornylacetat .....	9.3	9.0	8.35	7.9	7.6	5.9	5.55	4.2

## 50. Otto Neunhoeffer und Herbert Kölbel: Über Ringsprengung an *o*-Nitro-phenolen durch Schwefelsäure (I. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Schultz<sup>1)</sup> fand, daß bei der Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 2-Nitro-4-methyl-phenol (*o*-Nitro-*p*-kresol) nicht eine Nitro-phenol-sulfonsäure entsteht, sondern eine Carbonsäure, die weder Schwefel noch Stickstoff enthält. Er glaubte, daß Acetylacrylsäure vorliege, deren Bildung auf Oxydation beruhe. In einer eingehenden Untersuchung wies Pauly<sup>2)</sup> nach, daß Reduktionsprodukte der Schwefelsäure bei dieser Reaktion nicht in nennenswerter Menge entstehen, so daß eine Oxydation des Nitro-kresols nicht in Frage kommt. Er bewies, daß die entstehende Carbonsäure nicht Acetylacrylsäure, sondern ein Lacton der  $\beta$ -Methyl-muconsäure ist. Der Stickstoff der Nitrogruppe ließ sich im Reaktionsprodukt als Hydroxylamin nachweisen. Die Reaktion verläuft also nach folgendem Schema:  $C_7H_7NO_3 + 2 H_2O = C_7H_8O_4 + NH_2.OH$ . Ein kleiner Teil des Hydroxylamins ist an die  $\beta$ -Methyl-muconsäure gebunden,

<sup>1)</sup> B. 40, 4324 [1908].

<sup>2)</sup> A. 403, 119 [1914], 416, 1 [1918].

derart, daß das eine Carboxyl als Hydroxamsäure-Gruppe vorliegt, welche ihrerseits mit dem  $\gamma$ -ständigen Kohlenstoffatom unter Wasser-Abspaltung verknüpft ist, wobei ein Derivat des Pyrrolons entsteht<sup>3)</sup>. Diese Verbindung ist isomer mit dem Nitro-kresol. Nach Paulys Ansicht ist die  $\beta$ -Methyl-muco-monohydroxamsäure ein Zwischenprodukt bei der Bildung der  $\beta$ -Methyl-muconsäure. Jedoch gelang es ihm nicht, dies zu beweisen, da Versuchs-Bedingungen, unter welchen die Hydroxamsäure als Hauptprodukt entsteht, nicht gefunden wurden.

Der Zweck dieser Arbeit war, einerseits festzustellen, ob diese Reaktion auch auf andere aromatische Nitro-oxy-Verbindungen übertragen werden kann; andererseits wurde eine weitere Klärung des Reaktions-Mechanismus angestrebt. Die Erwartung, noch andere 1.2-Nitro-oxy-Verbindungen in analoger Weise spalten zu können, hat sich bestätigt. Da sich durch das umfangreichere Versuchs-Material auch neue Gesichtspunkte für den Ablauf der Reaktion ergaben, sei seine Beschreibung vorangestellt. Vorläufig wurden nur solche Phenole untersucht, die in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe substituiert sind, da angenommen wurde, daß andernfalls die Geschwindigkeit der Sulfurierung diejenige der Ringspaltung soweit übertreffen würde, daß die Sulfonsäure als einziges Reaktionsprodukt entsteht.

Das 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenol läßt sich ebenso spalten wie das 2-Nitro-4-methyl-phenol. Beim Eintragen in heiße Schwefelsäure (110°) tritt Reaktion ein, daran erkennbar, daß nach kurzer Zeit die rote Farbe der Lösung des Phenols in Schwefelsäure verschwindet und in braun übergeht. Die Reaktion ist von einer starken Wärme-Entwicklung begleitet, so daß man das Phenol nur ganz allmählich zur Säure zusetzen darf, um Überhitzung zu vermeiden, die zu heftiger Zersetzung führen kann; um lokale Überhitzung zu vermeiden, ist während des Eintragens für kräftige Durchmischung zu sorgen.

Nach dem Verdünnen wurde aus dem Reaktionsgemisch mit Äther eine stickstoff- und schwefel-freie Säure vom Schmp. 156° in guter Ausbeute isoliert, deren analytische Daten mit Dimethyl-muconsäure übereinstimmen. Da die Säure sich jedoch bei rascher Titration als einbasisch erweist, so muß man annehmen, daß sich unter Aufrichtung einer Doppelbindung ein Lacton gebildet hat. Der unsymmetrische Bau der zugrunde liegenden 1.3-Dimethyl-muconsäure ließe 2 Fünfring-Lactone erwarten; jedoch wurde nur eines isoliert, das offensichtlich in der Bildung begünstigt ist. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali bildet sich aus dem Lacton das Salz der zweibasischen Säure. Über das Chlorid wurde das Monoamid der Lactonsäure vom Schmp. 126° erhalten.

Bei der katalytischen Hydrierung in Äthylalkohol nimmt die Säure rasch ein Mol. und langsamer ein zweites Mol. Wasserstoff auf, und geht in Dimethyl-adipinsäure über. Diese konnte jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden; es hatte sich vermutlich ein Stereoisomeren-Gemisch gebildet. Die Analyse wurde daher mit dem Silbersalz des Säure-Gemisches durchgeführt.

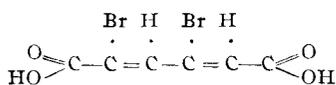
Das 2.4-Dibrom-6-nitro-phenol liefert bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure ebenfalls eine schwefel-freie Säure. Bei dieser Spaltung wird durch die geringe Löslichkeit des Dibrom-nitro-phenols in der konz.

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1002 [1930].

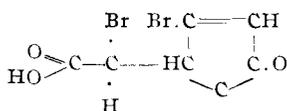
Schwefelsäure ein sehr träger Ablauf der Reaktion vorgetäuscht, der uns ursprünglich veranlaßte, bei einer unnötig hohen Temperatur zu arbeiten. Wenn man durch intensives mechanisches Rühren dauernde Durchmischung bewirkt, so verläuft die Spaltung unter denselben Bedingungen wie die der bisher beschriebenen Nitro-phenole. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung scheidet sich jedoch in jedem Fall eine erhebliche Menge brauner Huminsubstanz ab, deren Menge ungefähr  $\frac{1}{5}$  des Ausgangs-Materials beträgt. Orientierende Versuche mit anderen Halogen-nitro-phenolen haben ergeben, daß diese Nebenreaktion durch das zur Hydroxylgruppe *o*-ständige Bromatom bewirkt wird. Nach dem Entfernen der Huminsubstanz bleibt eine schwach braunrote Lösung zurück, die sich beim Erwärmen intensiv carminrot färbt. Die erschöpfende Extraktion mit Äther ergab eine rote Lösung, aus der sich wenige farblose Krystalle abschieden. Diese waren stickstoff-haltig, Schmp. 215<sup>0</sup>; sie lösten sich nicht in Wasser, dagegen in Alkalien. Da die Probe mit Eisenchlorid auf Hydroxamsäure negativ ausfiel, muß man annehmen, daß sich aus der zweifellos zugrunde liegenden Dibrom-muco-monohydroxamsäure unter Ringschluß ein Pyrrolon-Derivat gebildet hatte.

Nach dem Einengen der ätherischen Lösung schieden sich intensiv rote Krystalle ab, deren analytische Zusammensetzung mit Dibrom-muconsäure übereinstimmte. Die elektrometrische Titration ließ auf eine 2-basische Säure vom Molekulargewicht der Dibrom-muconsäure schließen. Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab Hydro-muconsäure vom Schmp. 196—198<sup>0</sup>, die durch katalytische Hydrierung in Adipinsäure übergeführt wurde. Diese Versuchs-Ergebnisse würden zwar durch Dibrom-muconsäure widerspruchslos erklärt, jedoch wäre die rote Farbe in der Reihe der bekannten Muconsäuren ohne Analogie. Die Farbe kommt zweifellos der Substanz selbst zu, denn weder häufiges Umkrystallisieren, noch Sublimation im Hochvakuum änderte sie. Es zeigte sich dann auch, daß sich bisweilen aus der ätherischen Lösung der roten Säure ein weißes Krystallpulver abscheidet, das sich in der Kälte in Alkalien farblos auflöst und beim Ansäuern wieder ausfällt. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung, so färbt sie sich rot und wird auch beim Ansäuern nicht entfärbt. Schmp. 175<sup>0</sup> unter teilweiser Umlagerung in die rote Form. Es handelt sich offensichtlich um Tautomerie.

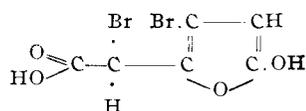
Thiele<sup>4)</sup> hat auf eine Tautomerie-Möglichkeit für substituierte Crotonlactone hingewiesen derart, daß diese sich im Gleichgewicht mit Oxy-furan-Derivaten befinden. Da die Lacton-Form der hier vorliegenden 1.3-Dibrom-muconsäure zur Gruppe dieser Crotonlactone gehört, ist eine tautomere Formulierung möglich nach folgender Art:



freie Säure



Lacton-Form



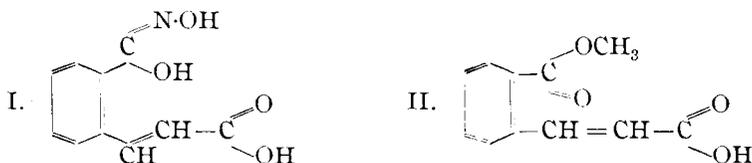
Oxy-furan-Form

Hierdurch erklären sich zwanglos alle Versuchs-Ergebnisse. Der roten Verbindung kommt die Oxy-furan-Form zu, die durch die saure, enolische

<sup>4)</sup> A. 319, 153 [1901].

Hydroxylgruppe zweibasisch wird. Diese Form ist im Gleichgewicht stark begünstigt. Daher ist es nicht möglich, die farblose Form, die sich bei der Spaltung zuerst bildet und nur unter sorgfältig ausgewählten Versuchsbedingungen isoliert werden kann, durch Krystallisation zu reinigen. Da außerdem die Hydroxamsäure sehr ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse aufweist, war es nicht möglich, beide Verbindungen vollständig zu trennen, so daß auf die Analyse verzichtet werden mußte.

Die Möglichkeit dieser Art der Ringsprengung wurde weiter an einem Derivat des Naphthalins untersucht, und zwar am 1-Nitro-2-naphthol. Bei diesem befindet sich in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe ein Kohlenstoffatom, das beiden Ringen angehört, so daß eine Sulfurierung im substituierten Ring nicht in Frage kommt. Eine Sulfurierung des nicht substituierten Rings wurde unter den Bedingungen der Spaltung nicht beobachtet. Die Spaltung des Nitro-naphthols läßt sich außerordentlich leicht durchführen. Man kann hier mit Vorteil 95-proz. Schwefelsäure verwenden, während die oben beschriebenen Spaltungen mit dem reinen Monohydrat die besten Resultate ergeben. Die Temperatur braucht dennoch nicht über 90° gesteigert zu werden. Nach dem Verdünnen krystallisiert ein erheblicher Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest wird durch Extraktion mit Äther gewonnen. Es war ausschließlich eine schwefel-freie, stickstoff-haltige Säure entstanden, deren analytische Daten mit denen einer Monohydroxamsäure der Zimt-*o*-carbonsäure übereinstimmen. Lacton-Bildung ist nicht eingetreten, denn die Säure ist bei der Titration 2-basisch und gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung. Die Säure ist demnach gemäß I zu formulieren. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 195°.



Während weder die Einwirkung von Säuren, noch die von Alkalien Abspaltung des Hydroxylamins bewirkte, gelang es, sie nach der von Waldstein<sup>5)</sup> angegebenen Methode durch Kochen mit Methylalkohol zu bewirken. Es entstanden dabei zwei Monomethylester der Zimt-*o*-carbonsäure: Einerseits der von Roth<sup>6)</sup> beschriebene Lacton-ester, bei dem die Acrylsäure-Gruppe verestert ist, und andererseits ein bisher unbekannter Ester der Formel II. Der Schmp. dieses Esters liegt bei 152°. Durch Verseifen gaben beide Ester die Zimt-*o*-carbonsäure vom Schmp. 203°, die durch ihr Dibromid vom Schmp. 215° charakterisiert wurde. Die Zimt-*o*-hydroxamsäure ergab bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in isopropylalkoholischer Lösung glatt  $\beta$ -Phenyl-propion-*o*-carbonsäure vom Schmp. 166°.

Zur weiteren Klärung des Reaktions-Mechanismus wurde versucht, die Aufspaltung der Nitro-phenole auch mit anderen Agenzien zu bewirken. Erfolglos blieben die Versuche mit konz. Salzsäure oder mit einem Gemisch

<sup>5)</sup> A. 181, 384 [1876].

<sup>6)</sup> B. 47, 1598 [1914].

von konz. Salzsäure und Zinntetrachlorid, auch beim Erhitzen im Bombenrohr auf 180°; weiter Kochen mit 20-proz. Überchlorsäure, mit Phosphorylchlorid und mit Essigsäureanhydrid. Nur bei 220° entwässerte Phosphorsäure war in ähnlicher Weise wirksam wie konz. Schwefelsäure. Da die Nitrophenole jedoch in jener unlöslich sind, verläuft die Reaktion viel träger; dennoch konnten sowohl beim *o*-Nitro-*p*-kresol wie beim 1-Nitro-2-naphthol dieselben Reaktionsprodukte isoliert werden, wie bei der Spaltung mit Schwefelsäure.

Bei der Untersuchung der Frage, ob die Hydroxamsäuren als Zwischenprodukt bei der Spaltung auftreten, oder ob sie durch eine Parallelreaktion gebildet werden, ergaben sich keine ganz einheitlichen Gesichtspunkte. Wenn man die konzentriert-schwefelsaure Reaktionslösung nicht in Wasser, sondern in Methanol eingießt, so erhält man die Ester der entstandenen Säuren. Das Mengen-Verhältnis von Hydroxamsäure und Carbonsäure war dabei in keinem der untersuchten Fälle mit demjenigen übereinstimmend, das bei der Behandlung mit Wasser erhalten worden war. Beim *o*-Nitro-*p*-kresol konnte nur der Ester der Hydroxamsäure gefaßt werden, während sonst die Ausbeute an Hydroxamsäure sehr gering ist. Beim Nitro-oxy-xylyl bildet sich neben dem Lacton-ester der Dimethyl-muconsäure noch der Ester der sonst nicht isolierten Hydroxamsäure, die auch hier unter Ringschluß ein Pyrrolon-Derivat gebildet hat. Beim 1-Nitro-2-naphthol entsteht auf diese Weise ausschließlich ein Gemisch der Carbonsäure-ester, während sonst nur Hydroxamsäure entsteht.

Auf Grund dieser Resultate kann zwar die Stellung der Hydroxamsäure im Reaktionsverlauf nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da es jedoch nicht möglich ist, die Hydroxamsäuren durch Eintragen in heiße konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Verdünnen zu hydrolysieren, müßte das Mengen-Verhältnis zwischen Carbonsäure und Hydroxamsäure in der konzentriert-schwefelsauren Lösung schon festliegen. Dies ist jedoch nach den Resultaten der Veresterung nicht möglich. Daher muß man annehmen, daß mindestens ein weiteres Zwischenprodukt der Reaktion existiert, das in der Lage ist, je nach den Versuchs-Bedingungen Hydroxamsäure oder Carbonsäure zu bilden.

Eine weitere experimentelle Stütze dieser Überlegungen ergab der Versuch, die konzentriert-schwefelsaure Reaktionslösung mit Petroläther zu extrahieren. Eine Lösung, die durch Eintragen von *o*-Nitro-*p*-kresol in heiße konz. Schwefelsäure unter den üblichen Bedingungen hergestellt war, wurde in einem eigens konstruierten Extraktions-Apparat 12 Tage mit Petroläther extrahiert. Es gelang dabei nicht, der Schwefelsäure, außer einer Spur unveränderten Ausgangs-Materials, irgend etwas zu entziehen. Dieses Resultat stimmt mit den oben angestellten Überlegungen überein. Es kann weder das Ausgangs-Material, noch eines der Endprodukte der Reaktion in der konzentriert-schwefelsauren Lösung vorhanden sein.

Es ist daher wahrscheinlich, daß sich die Schwefelsäure selbst an der Reaktion beteiligt und im Molekül des Zwischenproduktes gebunden ist. Es war vorauszusehen, daß die Isolierung einer derartigen Substanz, die man sich vielleicht als eine Art gemischtes Anhydrid zwischen Schwefelsäure und Hydroxamsäure vorzustellen hat, auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen würde. Daher wurden, um Anhaltspunkte zu gewinnen, Modellversuche unternommen. Das Silbersalz des *o*-Nitro-*p*-kresols wurde

mit *p*-Toluol-sulfonylchlorid umgesetzt. Der entstehenden Verbindung kommt infolge der stark sauren Eigenschaften des Nitro-kresols wohl mehr der Charakter eines Säure-anhydrids als eines Esters zu. Sie ist nahezu farblos und von überraschender Beständigkeit. Weder heiße konz. Salzsäure, noch heiße verd. Schwefelsäure verändert sie. Dagegen wird ihre Spaltung in  $\beta$ -Methyl-muconsäuren-lacton und *p*-Toluol-sulfonsäure durch konz. Schwefelsäure auffällig leicht bewirkt, viel leichter und mit besserer Ausbeute als beim Nitro-kresol selbst. Im Gegensatz dazu erweist sich der Methyläther des Nitro-kresols als schlecht spaltbar. Offensichtlich tritt durch die Umsetzung des Nitro-kresols mit Säure eine Beeinflussung des Bindungs-Zustandes ein, der die Spaltung erleichtert.

Die Isolierung des schwefelsäure-haltigen Zwischenproduktes wurde nach einigen orientierenden Versuchen zurückgestellt. Denn es ist anzunehmen, daß sich unter den Nitro-phenolen, deren Spaltung noch durchgeführt werden soll, solche befinden, bei denen die Isolierung leichter gelingt als bei den hier beschriebenen Beispielen.

Durch experimentelles Mißgeschick entstand in einigen Fällen der Eindruck, als gelänge die hier beschriebene Spaltung nicht bei allen *p*-substituierten Nitro-phenolen. Jedoch konnten die negativen Resultate bei erneuter Prüfung widerlegt werden. Die Spaltung gelang in allen untersuchten Fällen. Soweit die experimentellen Einzelheiten von Belang sind, werden sie in den folgenden Arbeiten besprochen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Nitro-4-methyl-phenol.

107 g *p*-Toluidin wurden in einer Lösung von etwa 340 g Schwefelsäure und 190 g Kaliumnitrat in 900 ccm Wasser diazotiert. Die Zersetzung des Diazoniumsalzes wurde bei 40° eingeleitet und bei 60° beendet. Reinigung durch Wasserdampf-Destillation und Krystallisation aus Alkohol. Schmp. 36°; Ausbeute 69% d. Th.

#### 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenol<sup>7)</sup>.

181 g *m*-Xylidin wurden in einer Lösung von 310 g Schwefelsäure und 285 g Kaliumnitrat in 1300 ccm Wasser diazotiert. Die Zersetzung begann bei 30° und mußte zeitweilig durch Kühlen gemäßigt werden. Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation aus Alkohol. Schmp. 73°; Ausbeute 64% d. Th.

#### 2.4-Dibrom-6-nitro-phenol.

*o*-Nitro-phenol wurde in alkalisch-wäßriger Lösung mit Brom-Wasser versetzt, bis kein weiterer Niederschlag entstand. Reinigung durch Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther (Sdp. 60—70°). Schmp. 118°; Ausbeute 75% d. Th.

#### 1-Nitro-2-naphthol<sup>8)</sup>.

Eine Lösung von 14 g Natriumhydroxyd, 50 g  $\beta$ -Naphthol und 25 g Natriumnitrit in 1.5 l Wasser wurde unter Kühlung vorsichtig mit

<sup>7)</sup> Franke, A. **296**, 199 [1897].

<sup>8)</sup> Lagodzinski, Gardine, B. **27**, 3076 [1894].

700 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Nitrosophthol abfiltriert und mit der 20-fachen Menge 25-proz. Salpetersäure 1 Stde. oxydiert. Reinigung durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus Hexahydro-toluol. Schmp. 97°.

### 1.3-Dimethyl-muco- $\gamma$ -lactonsäure.

40 g 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenol wurden langsam unter kräftigem Umschwenken in 200 ccm auf 110° erwärmte Schwefelsäure eingetragen. Gegen Ende der Reaktion wurde die Temperatur auf 120° gesteigert. Das erkaltete Gemisch wurde auf 700 g Eis gegossen, die Lösung nach dem Schütteln mit wenig Kohle filtriert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus dem Extrakt krystallisiert nach dem Einengen die 1.3-Dimethyl-muco- $\gamma$ -lactonsäure. Schmp. nach dem Umlösen aus Aceton 156°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, mäßig in Wasser, Aceton, Äther, unlöslich in Petroläther. Ausbeute 65% d. Th.

3.125 mg Sbst.: 6.50 mg CO<sub>2</sub>, 1.70 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.42, H 5.93.  
 Gef. „ 56.72, „ 6.08.

Titration: 56.2 mg Sbst.: 6.60 ccm  $n/_{20}$ -Lauge. — Äquiv.-Gew. ber. 170.08, gef. 167.7.

Das Chlorid der Säure wurde dargestellt durch 2-stdg. Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid. Das rohe Chlorid wurde in ätherischer Lösung mit Ammoniak-Gas umgesetzt. Das so dargestellte Amid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 125—128°.

Katalytische Hydrierung der 1.3-Dimethyl-muco- $\gamma$ -lactonsäure: 1) 0.8 g Sbst., 50 ccm Alkohol, 0.2 g Platinoxid. Wasserstoff-Aufnahme 110 ccm in 25 Min., weitere 110 ccm in 20 Stdn.; ber. für eine Doppelbindung 105 ccm. — 2) 0.95 g Dimethyl-muco-lactonsäure wurden durch 3-stdg. Erwärmen mit überschüssiger wäßriger Lauge in das Salz der Dicarbonsäure verwandelt. Wasserstoff-Aufnahme 240 ccm gleichmäßig in 48 Stdn.

0.3635 g Ag-Salz: 0.2018 g Ag.  
 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>. Ber. Ag 55.63. Gef. Ag 55.51.

### 1.3-Dibrom-muconsäure.

80 g Schwefelsäure mit einem Gehalt von 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden auf 125° erhitzt und unter kräftigem mechanischen Rühren im Verlauf einer halben Stunde mit 15 g 2.4-Dibrom-6-nitro-phenol versetzt. Darauf wurde noch 10 Min. auf 135° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde auf 400 g Eis gegossen. Die Lösung wurde abfiltriert, mit Kohle geklärt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakt, der etwa 150 ccm betrug, schieden sich beim Stehen farblose Krystalle vom Schmp. 216° ab; Probe auf Stickstoff stark positiv, mit Eisenchlorid keine Reaktion. Nach dem Einengen des mit Kohle geklärten Extraktes auf etwa 30 ccm kamen dunkelrote Krystalle. Beim Kratzen der Wände fiel ein farbloses Krystallpulver aus, und die roten Krystalle gingen in Lösung. Schmp. 175°. Probe auf Stickstoff negativ. Beim weiteren Einengen schieden sich nur noch die roten Krystalle ab. Schmp. nach der Sublimation bei 0.2 mm und dem

Umkrystallisieren aus Aceton 268—270° unter Sublimation und teilweiser Zersetzung.

3.384 mg Sbst.: 3.03 mg CO<sub>2</sub>, 0.33 mg H<sub>2</sub>O. — 4.852 mg Sbst.: 6.070 mg AgBr.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 24.02, H 1.34, Br 53.30.

Gef. „, 24.42, „, 1.09, „, 53.24.

73.40 mg Sbst.: 9.65 ccm  $n_{20}^D$ -NaOH. — Äquiv.-Gew. ber. 149.93, gef. 151.50.

#### Zimt-*o*-hydroxamsäure.

40 g 1-Nitro-2-naphthol wurden bei 105° in 150 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in 200 ccm Wasser gegossen; die heiße Lösung wurde mit Kohle geklärt und scharf abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem eingedampften Äther-Extrakt krystallisierte beim Animpfen ebenfalls die Zimt-*o*-hydroxamsäure aus. Schmp. nach dem Umlösen aus Wasser 195°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Wasser, mäßig löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Petroläther. Mit Eisenchlorid entsteht eine blaue Färbung, mit Kupferacetat ein gelbgrüner Niederschlag. Ausbeute 85% d. Th.

3.154 mg Sbst.: 6.76 mg CO<sub>2</sub>, 1.27 mg H<sub>2</sub>O. — 4.579 mg Sbst.: 0.258 ccm N (26°, 740 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 57.95, H 4.38, N 6.76.

Gef. „, 58.45, „, 4.50, „, 6.26.

#### Zimt-*o*-carbonsäure-ester.

4 g Zimt-*o*-hydroxamsäure wurden mit 50 ccm Methanol  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht, darauf wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Sodaauflösung in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt. Aus dem neutralen Anteil wurde der Zimt-*o*-carbon-lactonsäure-methylester (Schmp. 65°) gewonnen. Aus dem neutralen Anteil krystallisierte nach dem Einengen der Zimt-*o*-carbonsäure-monomethylester (Schmp. 152°).

3.106 mg Sbst.: 7.29 mg CO<sub>2</sub>, 1.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.05, H 4.89.

Gef. „, 64.01, „, 4.90.

#### Hydro-zimt-*o*-carbonsäure.

1.2 g Zimt-*o*-hydroxamsäure, gelöst in 20 ccm Isopropylalkohol und 1 ccm Salzsäure, wurden mit 0.3 g Platinoxid hydriert. Wasserstoffaufnahme 190 ccm in 8 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. 166°.

#### Hydroxamsäure-ester der $\beta$ -Methyl-muconsäure.

50 g *o*-Nitro-*p*-kresol wurden mit 150 ccm Schwefelsäure umgesetzt. Das erkaltete Gemisch wurde in 125 ccm Methanol eingetragen und unter Kühlung mit überschüssiger wäßriger Sodaauflösung alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern wurde im Vakuum destilliert. Der Ester ging unter 12 mm Druck bei 135—140° über. Er krystallisiert in zwei Modifikationen, unbeständigen Nadeln und Tafeln. Schmp. aus Methanol 114°.

## Hydroxamsäure-ester der 1.3-Dimethyl-muconsäure.

17 g 6-Nitro-2.4-dimethyl-phenol wurden mit 60 ccm konz. Schwefelsäure zur Reaktion gebracht. Die erkaltete Lösung wurde in 50 ccm Methanol eingetragen und unter Kühlung mit überschüssiger Sodaauslösung alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern ergaben sich bei der Vakuumdestillation zwei Fraktionen: Die erste ging zwischen 140 und 160°/19 mm über und bestand zum größten Teil aus dem flüssigen 1.3-Dimethyl-muconlactonsäure-methylester. Die zweite Fraktion siedete bei 190°/19 mm. Sie enthielt den gesuchten Hydroxamsäure-ester und erstarrte größtenteils krystallin. Schmp. nach dem Umlösen aus Petroläther 122°.

2.561 mg Sbst.: 5.62 mg CO<sub>2</sub>, 1.34 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.64, H 6.11.

Gef. „ 59.85, „ 5.85.

*p*-Toluol-sulfonsäure-Verbindung des *o*-Nitro-*p*-kresols.

20 g Silbersalz des *o*-Nitro-*p*-kresols wurden mit 14 g *p*-Toluol-sulfonylchlorid in 50 ccm trockenem Benzol unter Zusatz von etwas Pyridin 2 Tage geschüttelt, worauf die rote Farbe des Silbersalzes verschwunden war. Nach dem Abdestillieren des Benzols krystallisierte die *p*-Toluol-sulfonsäure-Verbindung. Schmp. nach dem Umlösen aus Hexahydro-toluol 94°.

0.1473 g Sbst.: 0.2961 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.1577 g Sbst.: 0.1222 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NS. Ber. C 54.69, H 4.28, S 10.44.

Gef. „ 54.84, „ 4.28, „ 10.64.

Spaltung: 0.9 g wurden mit 3 g Schwefelsäure bei 100° zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und die entstandene Lösung mit Kohle geklärt. Darauf wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Ausbeute an β-Methylmuconlactonsäure 0.4 g = 82% d. Th.

*o*-Nitro-*p*-kresol-methyläther.

7.5 g *o*-Nitro-*p*-kresol wurden mit einer ätherischen Diazo-methanlösung umgesetzt, die aus 10 ccm Nitroso-methylurethan bereitet war. Die Spaltung wurde bei 125° durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 25% d. Th. an β-Methyl-muconsäure.

### 51. Olaf Weider: Die Hydrolyse des Betain-Hydrochlorids in wäßriger Lösung und die Bestimmung der Säure-Dissoziationskonstanten des Betainium-Ions.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule in Kopenhagen.]  
(Eingegangen am 28. Dezember 1934.)

Die Kenntnis der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in Lösungen des Betain-Hydrochlorids hat ein spezielles Interesse, weil das Betain-Hydrochlorid infolge seiner Dissoziationsfähigkeit in der Medizin als Ersatz für Salzsäure Verwendung gefunden hat.

Nach Bjerrum<sup>1)</sup> befinden sich Amino-säuren in wäßriger Lösung hauptsächlich als Zwitter-Ionen, und Betain hat als solche folgende Formel: +N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COO<sup>-</sup>.

<sup>1)</sup> N. Bjerrum, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].