

hydroxyd als Bariumcarbonat nachweisbar. Der ölige Rückstand, welcher sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber schlecht in Lipidlösungsmitteln löslich ist, wird 6 Stdn. mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Darauf wird die Säure i. Vak. entfernt und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Diäthylamin fällt die Diaminoglutarensäure, mit Glykokoll verunreinigt, aus. Hiervon kann sie durch Waschen mit kaltem Wasser befreit werden. Die Aminosäure ist leicht löslich in Säuren und Alkalien, fast unlöslich in kaltem und schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Zur Reinigung löst man sie in Pyridin, fällt sie wieder mit Bromwasserstoffsäure aus, löst wieder auf in kochendem Wasser und fällt dann mit einigen ccm Alkohol. Zers. etwa bei 270°. Ausb. 1.1 g (68% d. Th.).

$C_8H_{10}O_4N_2$ (162.2) Ber. C 37.04 H 6.22 N 17.28 Gef. C 37.16 H 6.44 N 16.92

Im mit wassergesättigtem Phenol entwickelten Papierchromatogramm zeigt die hier dargestellte Diaminoglutarensäure den gleichen orangefarbenen Fleck nach Besprühen mit Ninhydrin bei R_F 0.2 wie eine authent. Probe.

Einwirkung von Triphenylphosphin auf Diazido-glutarsäureester: 3.5 g (0.01 Mol) *meso*-Dibrom-glutarsäureester werden mit 1.3 g (0.02 Mol) aktiviertem Natriumazid in 25 ccm absol. Äthanol 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Alkohols durch Vakuumdestillation wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und dann zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Öl wird in 20 ccm absol. Benzol gelöst und dann tropfenweise mit einer Lösung von 5.5 g (0.02 Mol) Triphenylphosphin in 20 ccm absol. Benzol versetzt. Dabei entwickelt sich Stickstoff. Das Gemisch wird 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird durch 5stdg. Kochen mit einem Gemisch gleicher Teile von Eisessig und 40-proz. Bromwasserstoffsäure hydrolysiert. Darauf wird mit Wasser verdünnt und mehrfach zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids mit Benzol ausgeschüttelt. Die eingeengte wäbrige Lösung liefert beim Fällen mit konz. Ammoniak die Diaminoglutarensäure, welche durch Auflösen in viel heißem Wasser und Zugabe des gleichen Volumens heißen Alkohols umgefällt werden kann. Ausb. 1.25 g (77% d. Th.).

347. Heinrich Hock und Heinz Kropf: Zur Darstellung von *m*-Nitro-cumol

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie Clausthal]

(Eingegangen am 14. Juli 1956)

Die Darstellung von *m*-Nitro-cumol durch Nitrierung von *p*-Acetamidid und anschließende Eliminierung der Aminogruppe wird beschrieben.

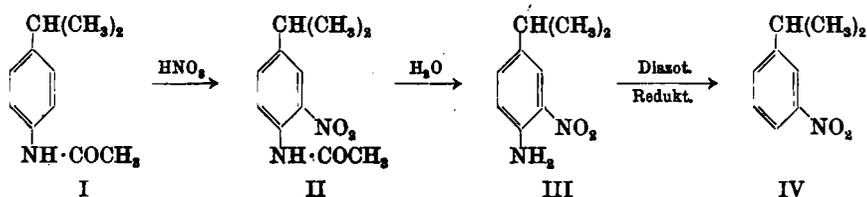
Bei der Nitrierung von Cumol wird bekanntlich im wesentlichen *p*-Nitro-cumol, daneben *o*-Nitro-cumol und 2.4-Dinitro-cumol erhalten¹⁾. Erst in jüngster Zeit konnten H. C. Brown und W. H. Bonner²⁾ aus dem Gemisch der Nitrierungsprodukte durch Feinfraktionierung ein weiteres, bis dahin unbekanntes isomeres Mononitroderivat in einer Ausbeute von rd. 8% isolieren, das sie auf Grund der Elementaranalyse und der Differenz des Brechungs-

¹⁾ Pospjechow, J. russ. physik.-chem. Soc. 18, 52 [1886]; E. J. Constan u. H. Goldschmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1157 [1888]; G. Vavon u. A. Callier, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 357 [1927]; M. M. L. Bert u. P. Ch. Dorier, ebenda (4) 41, 1171 [1927]; E. C. Sterling u. M. T. Bogert, J. org. Chemistry 4, 20 [1939].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 605 [1954].

index gegenüber demjenigen des *p*-Nitro-cumols, die zwischen jener der *m*- und *p*-Nitroderivate des Äthylbenzols sowie des *tert.*-Butylbenzols liegt, als *m*-Nitro-cumol ansprechen. Ein eindeutiger Konstitutionsbeweis liegt indessen nicht vor.

Grundsätzlich sollte sich *m*-Nitro-cumol, in Analogie zur Herstellung von *m*-Nitro-toluol, auch durch Nitrierung von *p*-Acetcumidid und anschließende Eliminierung der Aminogruppe darstellen lassen (I–IV), wobei es sich letztlich um eine Überführung des *p*-Substitutionsproduktes in das *m*-Derivat handelt. Dieser Weg würde gleichzeitig einen eindeutigen Konstitutionsbeweis darstellen, ferner sind auch wesentlich bessere Ausbeuten zu erwarten. Indessen war es bislang nicht gelungen, *p*-Acetcumidid zu nitrieren. So wird nach W. G. Brown und H. Reagan³⁾ *p*-Acetcumidid in Eisessiglösung bei 60° durch Salpetersäure nicht verändert; mit Mischsäure wird sowohl bei 35° als auch bei 0–5° *p*-Nitro-acetanilid erhalten.



Wir fanden nun, daß sich *p*-Acetcumidid (I) in Eisessig/Acetanhydrid bei 10° mit Salpetersäure der Dichte 1.51 durchaus nitrieren läßt, wobei durch Zugabe geringer Mengen (1%) Natriumnitrit die Ausbeute an dem bislang unbekanntem *m*-Nitro-*p*-acetcumidid (II) (gelbe Kristalle, Schmp. 80°) von rd. 30% auf rd. 70% erhöht werden kann. Die Konstitution ergibt sich aus der Oxydation mit Chromsäure, die zu 3,4-Dinitro-phenol führt.

Durch alkalische Verseifung wurde aus II das bisher ebenfalls unbekanntem *m*-Nitro-*p*-cumidin (III) erhalten, das seinerseits durch Diazotierung und anschließende Reduktion mit Kupfer(I)-oxyd⁴⁾ in *m*-Nitro-cumol (IV) übergeführt wurde. Ein Vergleich von Siedepunkt und Brechungsindex mit den von H. C. Brown und W. H. Bonner²⁾ angegebenen Werten zeigt, daß die beiden Präparate identisch sind.

	gef.	Lit.
Siedepunkt	110°/5 Torr	125°/13 Torr
Brechungsindex n_D^{20}	1.5301	1.5303

Nach der beschriebenen Darstellung beträgt die Gesamtausbeute an *m*-Derivat, ausgehend von *p*-Nitro-cumol, etwa 40% der Theorie.

Beschreibung der Versuche

p-Acetcumidid (I): Zur Darst. von I wurde *p*-Nitro-cumol mit Zinn und Salzsäure zu *p*-Cumidin reduziert und mit Acetanhydrid acetyliert; Schmp. 102°.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **69**, 1032 [1947].

⁴⁾ H. H. Hodgson u. H. S. Turner, J. chem. Soc. [London] **1942**, 748.

m-Nitro-*p*-acetamidid (II): 10 g I wurden unter Zusatz von 100 mg Natriumnitrit in 30 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid gelöst und unter mechanischem Rühren bei 10° im Verlauf von 1 Stde. mit 5 ccm Salpetersäure (*d* 1.51) versetzt. Anschließend wurde noch 2 Stdn. gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Eingießen in Wasser ausgefällt, abgesaugt, getrocknet und aus Benzin (Sdp. 30–50°) umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 80°. Ausb. 8.9 g (71.0% d. Th.).

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222.2) Ber. C 59.44 H 6.35

Gef. C 59.43 H 6.49 Mol.-Gew. 223.5 (Benzol)

3.4-Dinitro-phenol: In eine siedende Lösung von 0.5 g II in 25 ccm Eisessig gab man tropfenweise 1.4 g Chromsäure in 25 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser. Nach weiterem 2stdg. Kochen wurde der Eisessig abgesaugt, der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen, die äther. Schicht mit 2 *n* NaOH ausgezogen und der Alkaliauszug angesäuert. Fast farblose Kristalle (Methanol), Schmp. und Misch-Schmp. 131°. Ausb. 255 mg (61.4% d. Th.).

m-Nitro-*p*-cumidin (III): Eine Lösung von 6.0 g II und 1.2 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Methanol und 30 ccm Wasser wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, anschließend das Methanol abgedampft, der Rückstand mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein hellrotes Öl. Ausb. 4.8 g (99.7% d. Th.).

$C_9H_{12}O_2N_2$ (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71

Gef. C 59.92 H 6.65 Mol.-Gew. 184.5 (Benzol)

m-Nitro-cumol (IV): Zu 2.5 g Natriumnitrit in 15 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter mechanischem Rühren bei 10–15° eine Lösung von 4.75 g III in 40 ccm Eisessig gegeben. Anschließend wurde 30 Min. stehengelassen und sodann die Mischung in eine Suspension von 7.0 g Kupfer(I)-oxyd in 60 ccm absol. Äthanol eingetropf. Nach weiterem 3stdg. Rühren wurde das Gemisch in Wasser gegossen, ausgeäthert, die äther. Lösung getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde bei 110°/5 Torr destilliert; n_D^{20} 1.5301. Ausb. 3.5 g (76.1% d. Th.).

$C_9H_{11}O_2N$ (165.2) Ber. C 65.45 H 6.71

Gef. C 65.45 H 6.69 Mol.-Gew. 166.5 (Benzol)

348. Friedrich Fischer: Konfigurative Zuordnung über sterisch definierte Epoxydringe, I. Mitteil.: Konfigurationsbestimmung des 1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propans

[Aus dem Institut für organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena]
(Eingegangen am 17. Juli 1956)

Es wird eine Reaktionsfolge beschrieben, die eine konfigurative Zuordnung des α - bzw. β -1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propans zu dem ψ -Ephedrin bzw. Ephedrin über das *cis*- bzw. *trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd-(1.2) erlaubt.

Die beiden möglichen diastereomeren Formen des 1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propans wurden bereits von Zincke und Zahn¹⁾ dargestellt. Die Autoren bezeichneten ohne stereochemische Zuordnung das bei 56–57° schmelzende Diol als α - und das bei 92–93° schmelzende als β -Form. In der Literatur sind bis heute nur sehr wenige Untersuchungen über die Stereochemie dieser Verbindung, meist Beobachtungen am Rande eines ganz anderen Themas, be-

¹⁾ Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 709 [1884]; Th. Zincke u. K. Zahn, ebenda 43, 851 [1910]. Beide Formen werden als nicht frei von Isomeren beschrieben.