

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der kgl.  
technischen Hochschule zu Aachen.

(Eingelaufen den 10. Mai 1889.)

---

1) Ueber Derivate des p-Nitrozimmtaldehyds;

von *Alfred Einhorn* und *Clemens Gehrenbeck*.

---

Die Darstellung des p-Nitrozimmtaldehyds kann nach zwei Methoden geschehen, von denen die eine von Göhring\*) herrührt und darin besteht, daß man mittelst verdünnter Natronlauge p-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd zum p-Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäurealdehyd condensirt, welcher beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder wie wir gefunden haben auch mit Eisessig in den p-Nitrozimmtaldehyd übergeht. Nach der anderen von Diehl und Einhorn\*\*) angegebenen Methode entsteht der p-Nitrozimmtaldehyd neben der Orthoverbindung beim Nitriren von Zimmtaldehyd, und zwar lassen sich die beiden Nitrozimmtaldehyde durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Disulfitverbindungen trennen.

Wenn auch der p-Nitrozimmtaldehyd somit eine leicht zugängliche Substanz ist, so beschränken sich unsere Kenntnisse desselben doch lediglich auf eine kurze Angabe von Diehl und Einhorn, welche die Phenylhydrazinverbindung desselben in rothen, bei 180 bis 181° schmelzenden Krystallen und ein in Eisessig oder besser in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig rother Farbe auflösliches Reductionsproduct erhalten haben. Die Bildung dieses Reductionsproductes ist übrigens für den p-Nitrozimmtaldehyd charakteristisch und kann dazu dienen, denselben in Spuren zu erkennen. Zu

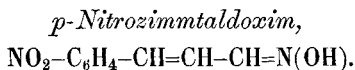
---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 371.

\*\*) Daselbst **18**, 2337.

dem Zwecke löst man ihn in Eisessig auf und reducirt mit Zinkstaub, wobei dann die Rothfärbung sofort auftritt.

In Folgendem sollen einige weitere Derivate des *p*-Nitrozimmtaldehydes beschrieben werden.



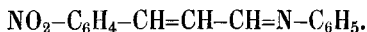
Zu der heissen Lösung von *p*-Nitrozimmtaldehyd in absolutem Alkohol giebt man die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, welches man in möglichst wenig Wasser aufgelöst hat, setzt sodann tropfenweise die wässerige Lösung der berechneten Menge kohlensauren Natrons hinzu und erhitzt drei Stunden am Rückflusskühler. Beim Erkalten scheidet sich NaCl aus; es wird abfiltrirt und nach dem Einengen des Filtrates krystallisirt nun die Hydroxylaminverbindung in grossen gelben Krystallen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 178 bis 179° zeigen.

I. 0,1640 g lieferten 0,3380 CO<sub>2</sub> und 0,0620 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2151 g gaben 27,3 cbem Stickgas bei 14° und 747 mm B.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	56,25	56,15	—
H	4,17	4,20	—
N	14,58	—	14,67.

*Anilid des p*-Nitrozimmtaldehydes,

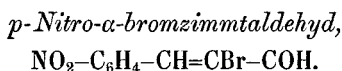


Erwärmt man äquivalente Mengen von *p*-Nitrozimmtaldehyd und Anilin in absolutem Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und läßt erkalten, so scheiden sich gelbe, warzenförmig gruppirte Nadelchen aus. Dieselben stellen das Anilid des *p*-Nitrozimmtaldehydes dar. Nach mehrmaligem

Umkristallisiren aus absolutem Alkohol wird dasselbe in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133° erhalten.

0,1758 g gaben 17,4 ccm Stickgas von 21° und 752 mm B.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	
N	11,11	11,14.



Schon Zincke und v. Hagen\*) haben bei ihren Untersuchungen über den Zimmtaldehyd auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche sich der Darstellung eines Dibromides entgegenstellen, und Kinkelin\*\*) beschreibt das Dibromid des m-Nitrozimmtaldehydes ebenfalls als einen höchst unbeständigen Körper. Auch unsere Versuche, das Dibromid des p-Nitrozimmtaldehydes darzustellen, haben zu ähnlichen Resultaten geführt.

Stellt man fein zerriebenen p-Nitrozimmtaldehyd in eine Bromatmosphäre, so bildet sich nach einiger Zeit eine braune, zähe Masse, welche sich an der Luft unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzt. Wenn man das braune Reactionsproduct in Schwefelkohlenstoff auflöst und das Lösungsmittel verdunsten läßt, so scheiden sich weiße Blättchen aus, welche schnell filtrirt, abgesaugt und analysirt wurden. Die Analyse ergab 35,14 pC. Br, während die Formel  $NO_2-C_6H_4-CHBr-CHBr-COH$  47,48 pC. Br, die Verbindung  $NO_2-C_6H_4-CH=CH-Br-COH$  dagegen 31,02 pC. Br verlangt. Demnach liegt also wohl ein Gemenge von Dibromid mit dem einfach gebromten Derivat vor. Schliesslich wurde noch die Lösung des p-Nitrozimmtaldehyds in Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Brom, welche ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1815.

\*\*) Daselbst **18**, 485.

war, versetzt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit schieden sich gelbliche Blättchen aus, die bei 186° schmolzen, aber auch nicht analysenrein erhalten werden konnten, da sie beim Stehen über Schwefelsäure Bromwasserstoff abgaben und schliesslich in das im nächsten Abschnitt zu beschreibende Monobromid übergehen.

Zur Darstellung des *p*-Nitro- $\alpha$ -bromzimmtaldehyds erwärmt man zweckmässig eine Lösung von *p*-Nitrozimmtaldehyd in Eisessig so lange mit Brom auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe des Broms bestehen bleibt. Sodann wird das überschüssige Brom mit schwefliger Säure entfernt, mit Thierkohle gekocht und die filtrirte Lösung in viel Wasser gegossen. Es scheiden sich dabei gelbliche Flocken aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 136° darstellen, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit denen des sogenannten  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -monobromzimmtaldehydes übereinstimmen, welchen Zincke und v. Hagen\*) durch Nitriren des  $\alpha$ -Monobromzimmtaldehydes erhalten haben. Auch die Analyse bestätigte diese Annahme.

0,1136 g gaben 0,0810 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_6N_2O_3$	
Br	31,02	30,50.

Beim Versetzen der Lösung des *p*-Nitromonobromzimmtaldehydes in Eisessig mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig scheiden sich rubinrothe Nadeln ab, welche aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt den Schmelzpunkt 153° zeigen und genau übereinstimmen mit der Phenylhydrazinverbindung, welche Zincke und von Hagen aus ihrem Aldehyd erhielten.

0,1679 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 19° und 748,5 mm B.

---

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1816.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_3BrO_2$	Gefunden
N	12,14	12,44.

Was nun zunächst die Constitution des Monobromzimmtaldehydes anlangt, der Zincke und v. Hagen als Ausgangspunkt des erwähnten Nitroderivates diente, so ist derselbe mit der Glaser'schen  $\alpha$ -Monobromzimmtsäure, die bei  $131^\circ$  schmilzt, genetisch verknüpft worden, indem es gelang, den Aldehyd durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in diese Säure überzuführen. Als Glaser diese Monobromzimmtsäure als  $\alpha$ -Säure bezeichnete, hat derselbe damit über die Stellung des Bromatoms in der Seitenkette dieser Säure sich nicht auslassen wollen. Später hat Barisch\*) diese Verbindung auf Grund unglücklich gewählter Analogiefälle als Säure von der Constitution  $C_6H_5-CBr=CH-COOH$  angesprochen, die, wenn man sich der Baeyer'schen Nomenclatur bedient, als  $\beta$ -Bromzimmtsäure zu bezeichnen wäre. Plöchl\*\*) hat später Argumente dafür beigebracht, daß diese Substanz nicht die von Barisch angenommene Constitution besitzt, sondern vielmehr die  $\alpha$ -Bromzimmtsäure  $C_6H_5-CH=CBr-COOH$  ist. Da Zincke und v. Hagen nicht auf die Arbeit Plöchl's, wohl aber auf diejenige von Barisch Rücksicht genommen zu haben scheinen, sprachen sie ihren Bromzimmtaldehyd und seine Abkömmlinge als  $\beta$ -Derivate (Baeyer's Nomenclatur) an, während sie in der That der  $\alpha$ -Reihe angehören. Demnach enthält auch der von uns aus dem p-Nitrozimmtaldehyd dargestellte p-Nitrobromzimmtaldehyd, welcher identisch mit dem  $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -bromzimmtaldehyd von Zincke und v. Hagen ist, das Bromatom in der  $\alpha$ -Stellung.

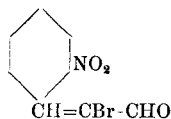
In seiner Arbeit „Ueber eine Darstellungsweise des m-Nitrozimmtaldehyds“ hat Kinkelin\*\*\*) versucht, die Constitution

\*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 182.

\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1945.

\*\*\*) Daselbst **18**, 485.

der von Zincke und v. Hagen dargestellten beiden Nitrobromzimmtaldehyde dadurch festzustellen, daß er aus *m*-Nitrozimmtaldehyd den *m*-Nitrobromzimmtaldehyd darstellte und diesen mit den Aldehyden von Zincke und v. Hagen verglich. Es stellte sich heraus, daß der *m*-Nitrobromzimmtaldehyd mit keinem der beiden Aldehyde identisch ist, wie wohl schon im Voraus zu vermuthen war, denn beim directen Nitriren, wie Zincke und v. Hagen ihre Nitrobromzimmtaldehyde darstellten, entstehen nach den bisher vorliegenden Erfahrungen in der Zimmtsäurereihe meistens nur Ortho- und Paraderivate, so beim Nitriren von Zimmtaldehyd\*), Zimmtsäure\*\*) und Monobromzimmtsäuren\*\*\*). Deshalb ist auch der von Zincke und v. Hagen als  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -bromzimmtaldehyd bezeichnete Körper wohl als Orthonitro- $\alpha$ -bromzimmtaldehyd von der Formel :



anzusprechen.

### Condensation von *p*-Nitrozimmtaldehyd mit Aceton.

5 g *p*-Nitrozimmtaldehyd wurden in der Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol gelöst, dazu 15 g Wasser gegeben und abgekühlt, bis sich die Flüssigkeit eben trübte. In diesem Augenblicke wurden 10 g durch die Disulfitverbindung gereinigtes Aceton hinzugefügt und die Flüssigkeit tropfenweise mit zweiprocentiger Natronlauge versetzt, bis die alkalische Reaction 5 Minuten bestehen blieb. Hierzu waren 12 bis 13 cbcm Natronlauge erforderlich. Nach 12 Stunden filtrirte man das

\*) Diehl und Einhorn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2335.

\*\*) Beilstein und Kuhlberg, diese Annalen **163**, 126.

\*\*\*) Haufsmann, Dissertation München 1882.

unten näher beschriebene p-Dinitrodiphenyldibutinketon ab und es blieb im Filtrat das



zurück, welches sich durch Eintragen in die 4 bis 5 fache Menge mit Salzsäure angesäuertes Wasser in bräunlichen voluminösen Flocken abscheidet; ohne Zusatz von Salzsäure geht die Substanz durch's Filter und läßt sich nicht abfiltriren. Man wäscht alsdann mit Wasser aus, entzieht die letzten Reste des Ketons dem Filtrat durch Ausziehen mit Benzol und digerirt das Rohproduct unter häufigem Umrühren mit verdünnter Sodalösung; hierdurch wird eine Säure entfernt, welche sich nach dem Filtriren aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure abscheiden und durch einmaliges UmkrySTALLISIREN aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Nadelchen erhalten läßt; dieselbe schmilzt bei 286° und zeigt die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung der p-Nitrozimmtsäure.

I. 0,2558 g gaben 0,5232 CO<sub>2</sub> und 0,0941 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2050 g „ 13 cbcm Stickgas bei 22,5° und 755,5 mm.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	55,67	55,81	—
H	4,12	4,09	—
N	7,22	—	7,12.

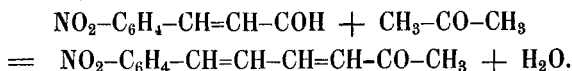
Das von der p-Nitrozimmtsäure befreite Keton wurde einigemal aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrySTALLISIRT. Man erhält so weißse Nadelchen, die bei 132° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

I. 0,1793 g gaben 0,4395 CO<sub>2</sub> und 0,0848 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2125 g „ 11,9 cbcm Stickgas bei 15,5° und 748 mm B.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N$	Gefunden	
		I.	II.
C	66,36	66,75	—
H	5,07	5,19	—
N	6,45	—	6,45.

Die Bildung des *p*-Nitrophenylbutinmethylketons ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen :



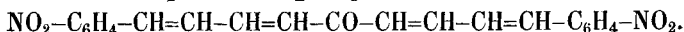
*Phenylhydrazinverbindung,*

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)=N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ . — Versetzt man eine Lösung von *p*-Nitrophenylbutinmethylketon in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit roth. Beim Erkalten scheidet sich die Phenylhydrazinverbindung aus; sie wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in rubinrothen Kryställchen vom Schmelzpunkt 209 bis 210° erhalten.

0,1396 g gaben 15,8 cbcm Stickgas bei 11° und 752 mm B.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
N	13,68	13,36.

*p*-Dinitrodiphenyldibutinketon,



Zur Reinigung dieses wie oben beschrieben dargestellten Körpers löst man das braune Rohproduct in Eisessig, kocht eine halbe Stunde mit Thierkohle am Rückfluschkühler und trägt die noch heisse Flüssigkeit in die 8 bis 10 fache Menge Wasser ein. Dabei scheiden sich gelbe Flocken aus, welche man nach 12stündigem Stehen abfiltrirt, um hernach mit dem lufttrockenen Niederschlag die Operation zu wiederholen, wobei dann eine hellgelbe Masse erhalten wird, die sich beim Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid in hellgelben Nadeln abscheidet; die Verbindung schmilzt bei 216 bis 218°, ist leicht



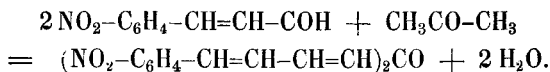
löslich in Eisessig, hingegen unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform und Alkohol.

I. 0,1283 g gaben 0,3158 CO<sub>2</sub> und 0,0538 H<sub>2</sub>O.

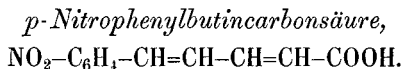
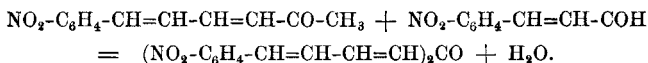
II. 0,2156 g „ 14,2 cbcm Stickgas von 15° und 743 mm B.

	Berechnet für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	67,02	67,13	—
H	4,54	4,65	—
N	7,44	—	7,63.

Die Bildung dieses Ketons ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen :



Das p-Dinitrodiphenyldibutinketon kann auch aus dem p-Nitrophenylbutinmethylketon durch Condensation mit p-Nitrozimmtaldehyd erhalten werden. Zu dem Zwecke wird 1,8 g Monoketon und 1,5 g p-Nitrozimmtaldehyd, in 52 g absolutem Alkohol gelöst, mit circa 5 cbcm einer zehnprocentigen Natronlauge versetzt sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann nach einiger Zeit bräunliche Flocken aus, die abfiltrirt, getrocknet und aus Essigsäureanhydrid unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, gelbliche Nadeln ergeben von allen Eigenschaften des oben beschriebenen Ketons. Die Condensation ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen :



Diehl und Einhorn\*) haben die Orthonitrophenylbutincarbonsäure dargestellt, indem sie das Orthonitrophenyl-

\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2331.

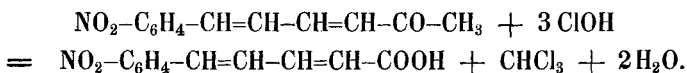
butinmethylketon nach einem von Rudolph\*) aufgefundenen Verfahren mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron bei Wasserbadtemperatur zersetzten. Alle Versuche, auf diese Weise zur *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure zu gelangen, erwiesen sich wohl deshalb als erfolglos, weil das *p*-Nitrophenylbutinmethylketon sich nicht wie die Orthoverbindung in geringer Menge in siedendem Wasser löst und dem unterchlorigsaurem Natron deshalb keinen Angriffspunkt zur Einwirkung darbietet. Die Reaction vollzieht sich aber doch, wenn man das *p*-Nitrophenylbutinmethylketon in gelöstem Zustand mit dem Natriumhypochlorit zusammenbringt und in eine siedend heifse, sehr concentrirte Lösung des letzteren nach und nach eine Lösung von *p*-Nitrophenylbutinmethylketon in absolutem Alkohol unter Umschütteln einträgt. Giebt man nach beendigter Reaction zur Flüssigkeit schweflige Säure, so scheidet sich die neue Säure in hellgelben Flocken aus, welche nach 6 Stunden filtrirt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält die *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure dann in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 271°.

I. 0,1930 g gaben 0,4334 CO<sub>2</sub> und 0,0729 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1450 g „ 8,3 cbcm Stickgas bei 17° und 743 mm B.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	60,27	59,83	—
H	4,10	4,19	—
N	6,39	—	6,48.

Die Reaction ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen :



\*) D. Reichs-Pat. 21162. Kl. 12.

Da diese Darstellungsweise jedoch nur eine geringe Ausbeute gab, so haben wir versucht, die Säure nach der Perkin'schen Reaction darzustellen. Die Ausbeuten, welche nach dieser Methode erhalten wurden, waren allerdings etwas günstiger, obgleich sie die theoretisch mögliche Menge bedeutend hinter sich ließen. Es wurden folgende Bedingungen eingehalten. Man erhitzte eine innige Mischung gleicher Theile *p*-Nitrozimtaldehyds und wasserfreien essigsäuren Natrons mit 4 Th. Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang im Paraffinbade am Rückflusskühler auf 190 bis 200°. Nach dem Erkalten löste man die Schmelze in Sodalösung auf, kochte mit Thierkohle, filtrirte und fällte die Säure mit Salzsäure aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurden so gelbliche Nadeln erhalten, die in ihren Eigenschaften vollständig mit denen der aus dem *p*-Nitrophenylbutincarbonsäuremethylketon dargestellten Säure übereinstimmten; aus 1 Th. Aldehyd wurden 0,25 Th. der Säure erhalten.

I. 0,2393 g gaben 0,5282 CO<sub>2</sub> und 0,1046 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2023 g „ 11,8 cbcm Stickgas bei 12° und 734 mm B.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	60,27	60,19	—
H	4,10	4,85	—
N	6,39	—	6,67.

*p*-Nitrophenylbutincarbonsäure-Aethylester. — Leitet man in eine siedende Lösung von *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure in absolutem Alkohol unter Rückflufs 6 bis 8 Stunden trockenes Salzsäuregas ein und läßt die Reaktionsmasse freiwillig verdunsten, so resultirt ein Gemenge von unangegriffener Säure und Ester. Entfernt man die Säure mittelst verdünnter Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um, so erhält man den Ester als gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 118°.

0,1603 g gaben 0,3482 CO<sub>2</sub> und 0,0867 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden
O	59,19	59,22
H	5,82	6,01.

*p*-Nitrophenylbutincarbonsaures Kupfer. — Versetzt man die heisse Lösung der *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure in Ammoniak mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, so scheidet sich beim Verdunsten des Ammoniaks das Kupfersalz in kleinen gelbgrünen Krystallen ab.

0,2098 g gaben 0,0333 CuO.

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu	Gefunden
CuO	15,83	15,87.

*p*-Nitrophenylbutincarbonsaures Silber. — Giebt man zu einer ammoniakalischen Lösung der *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als flockiger Niederschlag aus; es ist sofort analysenrein.

0,1645 g gaben 0,0543 Ag.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Ag	Gefunden
Ag	32,93	33,01.

Die ammoniakalische Lösung der *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure giebt mit Chlorbaryum einen flockigen Niederschlag. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

*Tetrabromid der p-Nitrophenylbutincarbonsäure,*  
NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHBr-CHBr-CHBr-CHBr-COOH.

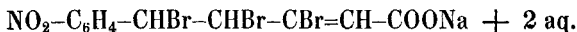
Reibt man eine abgewogene Menge der *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom zusammen, so findet unter Wärmeentwicklung die Addition von 4 Atomen Brom statt. Das überschüssige Halogen wird mit schwefliger Säure entfernt und das getrocknete weisse Bromid aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei es in weissen Blättchen erhalten wird, die unter Zersetzung bei 254° schmelzen.

I. 0,3618 g gaben 0,3187 CO<sub>2</sub> und 0,0601 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2360 g „ 0,3232 AgBr.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NBr <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	24,90	24,02	—
H	1,67	1,86	—
Br	59,37	—	58,55.

*Natronsatz der p-Nitrophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromacrylsäure,*



Löst man das Tetrabromid der p-Nitrophenylbutincarbon-  
säure in verdünnter Sodalösung unter Erwärmen auf und  
filtrirt, so scheiden sich bei längerem Stehen silberglänzende,  
weifse Blättchen aus, welche aus 50 bis 60° warmem Wasser  
umkrystallisirt wurden. Sie stellen das Natronsatz der p-Ni-  
trophenyl-γ-δ-dibromäthyl-β-bromacrylsäure dar, welches  
2 Mol. Krystallwasser enthält, wie folgende Zahlen beweisen.

I. 0,2386 g verloren 0,0161 H<sub>2</sub>O.

II. 0,3328 g „ 0,0222 „ und gaben 0,0415 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NBr <sub>3</sub> Na + 2 H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
Na	4,46	—	4,40
H <sub>2</sub> O	6,97	6,75	6,67.

III. 0,2179 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2532  
AgBr.

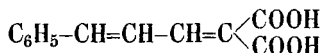
	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NBr <sub>3</sub> Na	Gefunden
Br	50,00	49,71.

Bei der Einwirkung von Soda auf das Tetrabromid der  
p-Nitrophenylbutincarbon-  
säure hat sich also 1 Mol. Brom-  
wasserstoff abgespalten und weiter unten soll gezeigt werden,  
dafs höchst wahrscheinlich das am α-Kohlenstoffatom befind-  
liche Halogen mit dem Wasserstoff am β-Kohlenstoffatom aus-  
getreten ist.

Aus der warmen, wässerigen Lösung des Natronsalzes scheidet sich auf Zusatz von Mineralsäuren die freie *p*-Nitrophenyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibromäthyl- $\beta$ -bromacrylsäure ab, welche aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 206° krystallisirt, die in ihren Eigenschaften vollständig mit der weiter unten beschriebenen Säure übereinstimmen, welche durch directe Einwirkung von Brom auf *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure erhalten wird.

### Condensation von *p*-Nitrozimmtaldehyd mit Malonsäure.

C. Stuart\*) hat durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Malonsäure Phenylbutindicarbonsäure :



erhalten, eine Reaction, welche sich mit grofser Leichtigkeit auch mit dem *p*-Nitrozimmtaldehyd ausführen läfst.

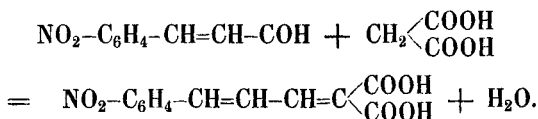
Beim Erhitzen von gleichen Theilen *p*-Nitrozimmtaldehyd, Malonsäure und Eisessig auf dem Wasserbade am Rückfluskühler erhält man nach kurzer Zeit eine braune Lösung, aus welcher sich bald gelbe Krystallnadeln abscheiden, ein Zeichen, dafs eine Reaction eingetreten ist; dieselbe ist nach 6 Stunden beendet. Nach dem Erkalten wird die feste Masse mit etwas Eisessig angerührt, der erhaltene Krystallbrei abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und getrocknet. Hierauf löst man in Soda, kocht eine halbe Stunde mit Thierkohle, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man schöne, gelbe nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 208°, welche bei der Analyse folgendes Resultat lieferten :

- |      |          |       |                        |          |                          |
|------|----------|-------|------------------------|----------|--------------------------|
| I.   | 0,2008 g | gaben | 0,4032 CO <sub>2</sub> | und      | 0,0687 H <sub>2</sub> O. |
| II.  | 0,3264 g | "     | 0,6539 "               | "        | 0,1100 "                 |
| III. | 0,1094 g | "     | 5,1 cbcm               | Stickgas | von 18° und 745 mm B.    |
| IV.  | 0,2068 g | "     | 9,1 "                  | "        | 18° " 745 " "            |

\*) Chem. Soc. 1886, I, 365 bis 367.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_6N$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	54,75	54,64	54,63	—	—
H	3,42	3,76	3,74	—	—
N	5,33	—	—	5,27	5,32.

Die Säure ist demnach als *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure anzusprechen und die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlaufen :



Die Säure ist wenig löslich in Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser und Eisessig.

*Diäthylester der p-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure.* — Leitet man in eine unter Rückflufs siedende Lösung der *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure in absolutem Alkohol 8 bis 10 Stunden lang trockenes Salzsäuregas ein und läßt die Reaktionsmasse freiwillig verdunsten, so hinterbleibt ein Gemenge von Ester und unangegriffener Säure. Letztere kann durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung entfernt werden und man erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Ester in weissen Nadelchen, die bei 104 bis 105° schmelzen.

0,1191 g gaben 0,2617  $\text{CO}_2$  und 0,0603  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_6$	Gefunden
C	60,19	59,93
H	5,33	5,63.

*p*-Nitrophenylbutindicarbonsaures Ammonium. — Löst man die Dicarbonsäure in Ammoniak und läßt über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so hinterbleibt das Salz als gelbliche, amorphe Masse, welche in Wasser außerordentlich leicht löslich ist.

0,1102 g lieferten 14,2 chem Stickgas bei 21° und 748,5 mm B.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_6$	Gefunden
N	14,14	14,44.

*p*-Nitrophenylbutindicarbonsaures Kupfer. — Versetzt man die ammoniakalische heisse Lösung der *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, so scheidet sich nach dem Erkalten beim Verweilen über Schwefelsäure das Kupfersalz in gelbgrünen Krystallen ab.

0,1802 g gaben 0,0489 CuO.

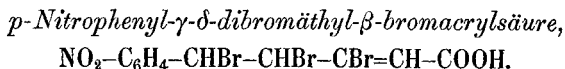
	Berechnet für $C_{12}H_7NO_6Cu$	Gefunden
CuO	24,54	24,37.

*p*-Nitrophenylbutindicarbonsaures Silber. — Giebt man zu einer ammoniakalischen Lösung der *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure Silbernitrat, so setzt sich das Silbersalz in weissen Flocken ab, welche filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Sie konnten aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden, lieferten aber doch ein befriedigendes Analysenresultat.

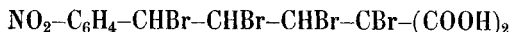
0,2592 g gaben 0,1191 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_7NO_6Ag_2$	Gefunden
Ag	45,05	45,18.

Aufserdem habe ich versucht, die Alkalisalze und das Baryumsalz darzustellen. Die ersteren sind im Wasser sehr leicht, letzteres dagegen aufserordentlich schwer löslich.



Da die *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure eine zweifach ungesättigte Säure ist, so war zu erwarten, dafs sie direct 4 Atome Brom addiren und ein Tetrabromid :



liefern würde. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dafs hierbei eine complicirte Reaction eintritt.



Bringt man p-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuß von Brom zusammen, so löst sich die Säure zunächst unter starker Temperaturerhöhung; bald schäumt jedoch die Masse stark auf und es entweicht in Strömen  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$ . Reibt man nun kräftig durcheinander und läßt 1 bis 2 Stunden stehen, so verdunstet das Brom und es hinterbleibt eine gelbliche Masse, der die letzten Spuren des Halogens mit schwefliger Säure entzogen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man das entstandene Reactionsproduct in seideglänzenden weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 205 bis 206° erhalten.

- I. 0,2924 g gaben 0,3040  $\text{CO}_2$  und 0,0490  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1873 g   "   5,1 cbcm Stickgas bei 27° und 749 mm B.  
 III. 0,1700 g   "   0,2035 AgBr.  
 IV. 0,1488 g   "   0,1808   "

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NBr}_3\text{O}_4$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	28,82	28,35	—	—	—
H	1,75	1,86	—	—	—
N	3,06	—	2,96	—	—
Br	52,40	—	—	51,80	52,06.

Demnach hat die neue Verbindung die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NBr}_3\text{O}_4$  und unterscheidet sich von dem erwarteten Tetrabromid durch den Mindergehalt von 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Bromwasserstoff. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Essigester, Methyl- und Aethylalkohol; auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung wird sie wieder gefällt; in Chloroform ist sie schwer löslich, noch schwerer in Benzol.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob bei der heftigen Reaction nicht auch Brom in den Benzolkern eingetreten ist, wurde die Seitenkette der neuen Verbindung wegoxydirt, wobei entweder p-Nitrobenzoesäure oder ein Bromderivat derselben entstehen mußte.

Zur Ausführung dieses Versuches versetzte man 1 g des Bromides mit circa 50 cbcm Wasser, machte mit Sodalösung alkalisch und gab nun allmählich bei Wasserbadtemperatur solange von einer dreiprocentigen Chamäleonlösung hinzu, bis die Rothfärbung bestehen blieb. Durch Zusatz von etwas Alkohol wurde nach dreistündigem Erwärmen das überschüssige übermangansaure Kali reducirt, vom Hyperoxyd abfiltrirt und nach dem Einengen das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es fielen dabei weisse Flocken aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Nadeln darstellten vom Schmelzpunkt  $238^{\circ}$ ; sie enthielten kein Brom und zeigten alle Eigenschaften der *p*-Nitrobenzoësäure, welche Annahme auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,1550 g gaben 0,2864  $\text{CO}_2$  und 0,0466  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Gefunden
C	50,29	50,38
H	2,99	3,34.

Durch dieses Ergebniss war festgestellt, dafs das neue Bromid alles Brom in der Seitenkette enthält; dafs die Verbindung noch eine Säure ist, wurde durch die Darstellung des Aethylesters und des Natronsalzes erwiesen.

*Aethylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NBr}_3\text{O}_4$ . — Leitet man in eine siedende Lösung des Bromides in absolutem Alkohol 8 bis 10 Stunden einen Strom von trockenem Salzsäuregas ein und läfst die Reactionsmasse freiwillig verdunsten, so bleibt der Ester gemengt mit etwas freier, unveränderter Säure zurück. Da die Gefahr nahe lag, dafs durch Behandeln mit Sodalösung dem Producte Brom entzogen würde, konnte die Säure auf diesem gewöhnlich zur Anwendung gebrachten Wege nicht entfernt werden. Es gelang jedoch, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Ester rein als weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  zu erhalten.

I. 0,1744 g gaben 0,2074  $\text{CO}_2$  und 0,0365  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1243 g gaben 3,3 cbcm Stickgas von 20° und 754,5 mm B.

III. 0,2086 g " 5,3 " " " 20,5° " 754 " "

	Berechnet für $C_{13}H_{12}NBr_3O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32,09	32,43	—	—
H	2,47	2,34	—	—
N	2,86	—	3,01	2,87.

Natronsaltz,  $C_{11}H_7Br_3O_4Na + 2aq.$  — Löst man das Bromid in sehr verdünnter Sodalösung auf, so scheiden sich allmählich, schneller auf Zusatz von concentrirter Sodalösung seideglänzende Blättchen aus, welche sich aus Wasser von 50 bis 60° umkrystallisiren lassen. Sie stellen das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Natronsaltz dar, wie folgende Zahlen beweisen.

I. 0,1034 g gaben 0,0975  $CO_2$  und 0,0212  $H_2O$ .

II. 0,1571 g " 3,6 cbcm Stickgas bei 11° und 740 mm B.

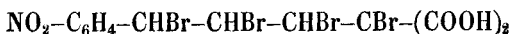
III. 0,1523 g " 0,1678 AgBr.

IV. 0,3479 g verloren 0,0243  $H_2O$  und gaben 0,0483  $Na_2SO_4$ .

	Berechnet für $C_{11}H_7Br_3NO_4Na + 2H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	25,58	25,72	—	—	—
H	2,13	2,27	—	—	—
N	2,71	—	2,64	—	—
Br	46,51	—	—	47,13	—
Na	4,46	—	—	—	4,49
$H_2O$	6,97	—	—	—	6,97.

Dieses Natronsaltz sowohl wie die demselben zu Grunde liegende Säure sind identisch mit dem aus dem Tetrabromid der p-Nitrophenylbutincarbonsäure erhaltenen Natronsaltz und der daraus abgeschiedenen Säure.

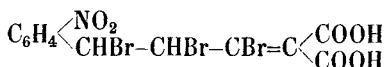
Wenn man sich von dem Verlauf der Reaction Rechenschaft geben will, welche bei der Einwirkung von Brom auf die p-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure stattfindet, so darf man wohl annehmen, dafs sich zunächst das Tetrabromid :



bildet, ein Körper, welcher an einem Kohlenstoffatom 2 Carboxyl-Gruppen und 1 Bromatom gebunden enthält, ein Umstand, der es kaum zweifelhaft erscheinen läßt, daß im Verlauf der Reaction dieses, eine besondere Stellung einnehmende Bromatom mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Bromwasserstoff austritt. Es wirft sich nun weiter die Frage auf, ob das intermediär gebildete Bromid in der zweiten Phase der Reaction zuerst  $\text{CO}_2$  oder  $\text{HBr}$  abspaltet. Würde zuerst  $\text{CO}_2$  austreten, so müßte das *p*-Nitrophenylbutincarbonsäuretetra-bromid :

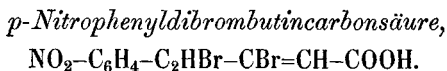


entstehen, welches schon früher und zwar als das Reactions-product von Brom auf die *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure beschrieben wurde. Diese Verbindung ist aber beständig und spaltet beim Erwärmen bis zu ihrem bei  $254^\circ$  liegenden Schmelzpunkt Bromwasserstoff nicht ab. Deshalb wird es wahrscheinlich, daß aus dem vorübergehend gebildeten *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäuretetra-bromid sich zuerst  $\text{HBr}$  abspaltet, wobei eine Dicarbonsäure von der Formel :



gebildet wird, welche ebenfalls unbeständig in der dritten Phase der Reaction  $\text{CO}_2$  verliert und in die *p*-Nitrophenyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibromäthyl- $\beta$ -bromacrylsäure übergeht. Der wahrscheinliche Verlauf der Reaction spiegelt sich also in folgenden Formeln wieder :

- 1)  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHBr-CHBr-CHBr-CBr-(COOH)}_2$ ;
- 2)  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHBr-CHBr-CBr=C-(COOH)}_2$ ;
- 3)  $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHBr-CHBr-CBr=CH-COOH}$ .



Erwärmt man die *p*-Nitrophenyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibromäthyl- $\beta$ -bromacrylsäure mit concentrirten Lösungen der kohlensauren

Alkalien, so scheiden sich beim Erkalten neben harzigen Substanzen, welche die Reinigung erschweren, Alkalisalze einer neuen Säure aus. Der Versuch hat gezeigt, daß man am geeignetsten in folgender Weise verfährt: Man löst 1 g der p-Nitrophenyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibromäthyl- $\beta$ -bromacrylsäure in 11 g einer 30procentigen Lösung von kohlen-saurem Kali und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade; es scheiden sich beim Erkalten dann Krystallflitter ab, deren Fällung erst durch Hinzufügen von viel festem Kaliumcarbonat vollständig wird. Der isolirte Niederschlag wird in Wasser gelöst, filtrirt und die neue Säure mit Salzsäure gefällt, wobei sie sich in gelblichen Flocken abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 242 bis 244° erhalten werden können.

I. 0,1177 g gaben 0,1495 CO<sub>2</sub> und 0,0267 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1097 g „ 0,1385 „ „ 0,0260 „

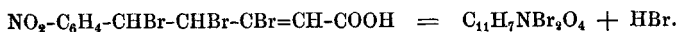
III. 0,1963 g „ 0,1957 AgBr.

IV. 0,2373 g „ 7,4 cbcm Stickgas von 16° und 743 mm B.

V. 0,1325 g „ 4,4 „ „ „ 19,5° „ 749 „ „

Berechnet für		Gefunden				
C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NBr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		I.	II.	III.	IV.	V.
C	35,01	34,64	34,35	—	—	—
H	1,86	2,52	2,65	—	—	—
Br	42,44	—	—	42,64	—	—
N	3,71	—	—	—	3,55	3,75.

Diese Säure, welche leicht löslich in Alkohol und Eisessig, aber unlöslich in Wasser ist, hat die empirische Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NBr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enthält also ein Mol. HBr weniger als die p-Nitrophenyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibrom- $\beta$ -bromacrylsäure und ist aus derselben gemäß folgender Gleichung entstanden:



Da es kaum wahrscheinlich sein dürfte, daß diese Säure eine dreifache Bindung enthält, so wird derselben wahrscheinlich eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zukommen:



oder :



Die Säure löst sich in Alkalien und Ammoniak leicht auf. Aus letzterer Lösung fallen auf Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium die entsprechenden Salze als voluminöse Niederschläge aus. Kocht man die freie Säure mit kohlensaurem Kupfer, so geht ein Kupfersalz in Lösung, welches sich aus der eingeeengten Flüssigkeit in gelbgrünen Kryställchen abscheidet. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat :

0,1455 g gaben 0,0152 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_4\text{O}_8\text{Cu}$	
CuO	9,95	10,44.

*p*-Nitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid,



Wir haben Bromwasserstoffsäure auf die *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure einwirken lassen in der Hoffnung, daß es gelingen möchte, an diese zweifach ungesättigte Säure 2 Moleküle Bromwasserstoff zu addiren und so zu einer Substanz zu gelangen, welche möglicherweise durch Einwirkung von Soda ein Doppellacton liefern würde, Erwartungen, welche sich nicht erfüllt haben.

Erwärmt man die *p*-Nitrophenylbutin- $\omega$ -dicarbonsäure mit einem Ueberschuß einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschmelzrohr 6 Stunden im Wasserbade, so öffnen sich nach dem Erkalten die Röhren mit Druck. Gießt man die Reaktionsmasse nun in viel Wasser, so scheidet sich zunächst eine braune, weiche Masse aus, welche man 5 bis 6 Tage unter Wasser, welches häufig erneuert werden muß, stehen läßt. Dabei erstarrt das Reactionsproduct allmählich und kann dann beim Umkrystallisiren

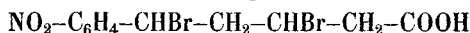
aus Eisessig unter Anwendung von Thierkohle in weissen, festen Krystallen vom Schmelzpunkt 146 bis 147° erhalten werden. Dieselben sind leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol, jedoch unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgendes Resultat :

- I. 0,2736 g gaben 0,3475 CO<sub>2</sub> und 0,0709 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1814 g „ 0,1781 AgBr.  
 III. 0,1609 g „ 5,3 chem Stickgas von 16° und 734,5 mm B.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NBr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	34,65	34,63	—	—
H	2,88	2,87	—	—
Br	41,99	—	42,01	—
N	3,67	—	—	3,70.

Die vorliegende Verbindung hat also die empirische Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NBr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, enthält demgemäß ein Mol. CO<sub>2</sub> weniger als das erwartete Additionsproduct, welches sich zweifellos intermediär gebildet hatte.

Da der neue Körper, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, ein  $\beta$ -Lacton liefert, so hat sich das Bromatom des einen Moleculs HBr an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom und der Wasserstoff an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom begeben, hingegen läßt sich nicht entscheiden, wie sich das zweite Molecul Bromwasserstoff angelagert hat; es muß daher die Frage offen bleiben, ob dem Additionsproduct die Formel



oder



zukommt.

### Lacton der p-Nitrophenylvinyl- $\beta$ -oxypropionsäure.

Das Bromwasserstoffadditionsproduct löst sich in überschüssiger Sodalösung in der Kälte vollständig auf, die Flüssigkeit läßt aber nach einiger Zeit silberglänzende weisse Blätt-

chen ausfallen, deren Abscheidung nach 24 Stunden beendet ist. Krystallisirt man dieselben aus absolutem Alkohol um, so zeigen sie den Schmelzpunkt 110 bis 111°; sie enthalten kein Brom mehr, lösen sich leicht in absolutem Alkohol oder Essigester, aber schwer in Aether und sind unlöslich in Wasser.

I. 0,1579 g gaben 0,3489 CO<sub>2</sub> und 0,0606 H<sub>2</sub>O.

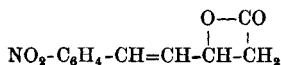
II. 0,1500 g „ 8,8 cbcm Stickgas von 14° und 752 mm B.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	60,28	60,38	—
H	4,11	4,26	—
N	6,39	—	6,75.

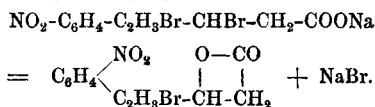
Die neue Verbindung besitzt also die empirische Zusammensetzung C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> und unterscheidet sich vom Ausgangsproduct durch den Mindergehalt von 2 Molecülen HBr; sie ist isomer mit der *p*-Nitrophenylbutincarbonsäure und, wie aus ihren Eigenschaften hervorgeht, als ein Lacton auszusprechen.

Unlöslich in kalten kohlensauren Alkalien löst sie sich, zumal beim Erwärmen, in ätzenden Alkalien unter Bildung einer neuen Säure auf, aus deren sauren Lösungen sie selbst beim Erwärmen nicht zurückgebildet wird, was schon darauf schließen läßt, daß die Verbindung ein  $\beta$ -Lacton ist, eine Ansicht, welche bestätigt wird durch das Verhalten derselben beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wobei sie CO<sub>2</sub> entbindet, eine Reaction, welche für die  $\beta$ -Lactone charakteristisch ist und bis jetzt an  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactonen noch nicht beobachtet wurde. Die Kohlensäure konnte in der Weise nachgewiesen werden, daß man die Verbindung wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzte und die entbundene Kohlensäure in Barytwasser leitete, welches dabei getrübt wurde. Demnach ist es nicht zweifelhaft, daß das  $\beta$ -Lacton der *p*-Nitrophenylvinylmilchsäure

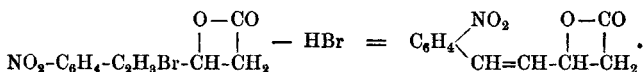




vorliegt. Dieses Lacton ist aus dem Natronsalz des p-Nitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromides in der Weise entstanden, daß dieses Bromnatrium abspaltete und zunächst in das  $\beta$ -Lacton der p-Nitrophenylbromäthylmilchsäure gemäß folgender Gleichung überging :



Unter dem weiteren Einfluß von Soda spaltet dieses intermediäre Bromwasserstoffadditionsproduct des Lactons Bromwasserstoff ab und geht in das  $\beta$ -Lacton der p-Nitrophenylvinyl- $\beta$ -Milchsäure über :



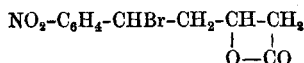
Die Richtigkeit dieser Auffassung der Lactonbildung läßt sich experimentell bestätigen, indem es nämlich unschwer gelingt, das bromhaltige Zwischenproduct zu isoliren. Neutralisirt man das in Wasser suspendirte Bromwasserstoffadditionsproduct der p-Nitrophenylbutincarbonsäure nämlich äußerst vorsichtig, unter Vermeidung eines Ueberschusses, mit Soda und filtrirt nöthigenfalls die neutral reagirende Flüssigkeit von der ungelösten Substanz ab, so scheidet sich über Nacht jenes Zwischenproduct in weißen Täfelchen ab. Die Verbindung ist leicht in heißem Alkohol und Essigester, schwerer in Aether, Benzol und Chloroform löslich. Zur Analyse wurde dieselbe aus absolutem Alkohol umkrySTALLISIRT, sie zeigte dann den Schmelzpunkt 146° und lieferte folgende Werthe :

I. 0,0922 g Substanz gaben 0,0345 Wasser und 0,1482 Kohlensäure.

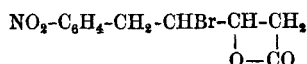
II. 0,1029 g Substanz gaben 0,0633 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NBr_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	44,00	43,96	—
H	3,33	4,15	—
Br	26,64	—	26,33.

Der Körper hat demnach die empirische Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}NBr_4$ , ob ihm aber die Constitutionsformel



oder



zukommt, liefs sich nicht entscheiden.

Es bleibt nunmehr noch übrig, zu zeigen, dafs dieses bromhaltige Zwischenproduct unter Abspaltung von Bromwasserstoff, wie es die obige Gleichung verlangt, in der That in das  $\beta$ -Lacton der p-Nitrophenylvinylmilchsäure übergeht. Zu dem Zwecke gibt man Sodalösung zu der in einer Mischung von Alkohol und Essigäther gelösten Verbindung und läfst im Vacuum eindunsten; entfernt man hernach die überschüssige Soda und das gebildete Bromnatrium mit Wasser, so bleibt alsdann das  $\beta$ -Lacton der p-Nitrophenylvinylmilchsäure zurück, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwischen 110 und 111° schmilzt.

Die Bildung dieser beiden  $\beta$ -Lactone beansprucht insofern ein allgemeineres Interesse, als sie zeigt, dafs bei der vorliegenden und vielleicht auch bei anderen gesättigten aromatischen Nitrosäuren, die aufser am  $\beta$ -, noch an einem entfernten Kohlenstoffatom Halogen enthalten, unter der Einwirkung von Soda der Lactonschluss nur vermittelt des der Carboxylgruppe zunächst gelegenen Halogenatoms erfolgt.