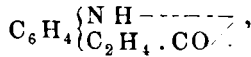


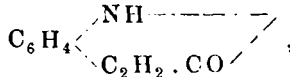
160. S. Gabriel und J. Zimmermann: Dinitrohydrozimmtsäure und Derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCI.]  
(Eingegangen am 22. März.)

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure (Phenylpropionsäure) ist zuerst von Glaser und Buchanan<sup>1)</sup> studirt worden; sie erhielten, indem sie die Reaction in der Kälte vor sich gehen liessen, ein bei 153° schmelzendes Mononitrosubstitut und zwar offenbar ein Gemenge der Ortho- und Paraverbindung, denn der reinen Paraverbindung kommt nach Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> der Schmelzpunkt 164° zu, und wenn man jenes bei 153° schmelzende Gemenge mit Zinn und Salzsäure reducirt, erhält man neben der Amidohydrozimmtsäure (Amidophenylpropionsäure), das Hydrocarbostyryl,



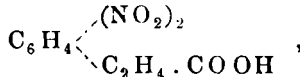
ein inneres Anhydrid, wie solche bei Orthoverbindungen der aromatischen Reihe sehr häufig beobachtet worden sind. Uebrigens ist das Carbostyryl,



welches zu dem Hydrocarbostyryl der Formel nach in nächster Beziehung steht und gewiss in letzteres durch Wasserstoffzuführung verwandelbar sein wird, von Th. M. Morgan<sup>3)</sup> durch Reduction der Orthonitrozimmtsäure erhalten worden.

Wird Hydrozimmtsäure dagegen in der Hitze nitriert, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein Dinitroprodukt, und zwar verfährt man vortheilhaft in folgende Weise.

20 g rother, rauchender Salpetersäure werden auf dem Wasserbade fast zum Sieden erhitzt und 4 g Hydrozimmtsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei heftiges Schäumen eintritt. Giesst man die so erhaltene Lösung in ungefähr das zehnfache Volumen kalten Wassers, so entsteht eine milchige Trübung, die sich sehr bald, besonders beim Reiben mit einem Glasstab in eine krystallinische Fällung verwandelt; selbige giebt nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle fast farblose, schwach gelbliche, lange, derbe Nadeln oder kurze, dicke Prismen, welche bei 126.5° schmelzen und sich als Dinitrohydrozimmtsäure (Dinitrophenylpropionsäure),



erwiesen.

<sup>1)</sup> Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 193.

<sup>2)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121.

<sup>3)</sup> Th. M. Morgan, Chem. news. XXXVI, 269.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 45.00     | 45.24    |
| H | 3.33      | 3.57     |
| N | 11.67     | 12.22.   |

Die Säure löst sich ausser in kochendem Wasser in Aether, Eisessig und Alkohol, weniger gut in warmem Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Das dinitrohydrozimmtsaure Silber ist eine weisse, aus viel heissen Wassers in krystallinischem Zustand erhaltliche Verbindung; sie enthielt an

|    | Gefunden   | Berechnet  |
|----|------------|------------|
| Ag | 30.92 pCt. | 31.12 pCt. |

Der Aethyläther der Dinitrohydrozimmtsäure, in der bekannten Weise mittelst Alkohol und Salzsäure bereitet, wird aus seiner Lösung in Alkohol beim Abkühlen durch eine Kältemischung in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten.

|   | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 49.25     | 49.19    |
| H | 4.48      | 4.83.    |

Dieser Aether schmilzt bei 32° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Wenn man Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkel; am Rückflusskühler gekocht hellt sich diese Lösung bald auf und scheidet Schwefel ab. Nach halbstündigem Kochen säuert man mit Salzsäure an, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt und dampft die Flüssigkeit etwas ein, übersättigt sodann mit Ammoniak, bringt sie schliesslich auf ein kleines Volumen und erhält jetzt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eine rothgelbe, pulvrige Fällung, welche durch leichte Löslichkeit in sauren sowohl wie in alkalischen Flüssigkeiten sich als Amidosäure zu erkennen giebt. Die Analyse der einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirten Verbindung ergab, dass eine Amidonitrohydrozimmtsäure,  $(\text{NO}_2) \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , vorliegt.

|   | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 51.43    | 51.92     |
| H | 4.76     | 5.02      |
| N | 13.33    | 13.91.    |

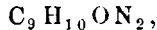
Die Amidosäure schießt aus Wasser in breiten Platten oder flachen Nadeln an, welche bei 137—139 schmelzen, die Farbe des Kaliumbichromats besitzen und ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in warmem Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Um auch die zweite in den Phenylkern der Hydrozimmtsäure eingetretene Nitrogruppe in die Amidogruppe zu verwandeln, haben

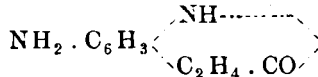
wir die Dinitrosäure portionsweise in ein erhitztes Gemisch von Zinn und Salzsäure eintragen. Wird die vom Zinn abgessene Lösung in der Siedehitze so lange mit Natronlauge versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag von Zinnoxidul wieder in Lösung gegangen ist, und dann heiss filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten vollkommen farblose, lange Nadeln oder kurze, dicke, wohlausgebildete Prismen aus, welche bei  $211^{\circ}$  schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

|   | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 66.74    | 66.67     |
| H | 6.40     | 6.17      |
| N | 17.19    | 17.28.    |

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf eine Formel



welche sich in



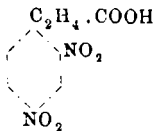
auflösen lässt; es liegt mithin das innere Anhydrid einer Diamidohydrozimmtsäure (Amidohydrocarbostyryl) vor.

Durch die Bildung des vorliegenden Anhydrides ist wohl der Schluss gestattet, dass die eine der in der Dinitrohydrozimmtsäure vorhandenen Nitrogruppen in der Orthostellung zum Propionsäurerest sich befindet; es handelte sich also nur noch darum, festzustellen, welchen Platz am Benzolring die zweite Nitrogruppe einnimmt.

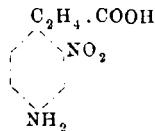
Diese Frage ist als gelöst zu betrachten, da es uns gelang, durch Eintragen von reiner Paranitrohydrozimmtsäure (Schmp.  $164^{\circ}$ ) in heisse, rauchende Salpetersäure die nämliche Dinitrohydrozimmtsäure (Schmp.  $126.5^{\circ}$ ) zu erhalten, welche wir eingangs beschrieben.

Letztere ist also als eine Paraorthodinitrohydrozimmtsäure aufzufassen; die weiter beschriebene Amidonitrosäure enthielt offenbar die Amidogruppe in der Parastellung zum Propionsäurerest, nicht in der Orthostellung, sonst würde sich gewiss unter Wasseraustritt ein Nitrohydrocarbostyryl gebildet haben.

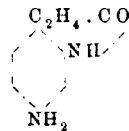
Wir geben demnach den drei beschriebenen Säuren die folgenden Formeln:



Schmp. 126.5



Schmp. 137—139



Schmp. 211.

Das Amidohydrocarbostyryl zeigt, was mit der aufgestellten Constitutionsformel vollkommen übereinstimmt, keine sauren Eigen-

schaften, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Säuren und bildet z. B. ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat der Formel  $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$ .

|    | Gefunden   | Berechnet  |
|----|------------|------------|
| Cl | 18.09 pCt. | 17.88 pCt. |

Auch ein Platinsalz in gelben, breiten Blättchen krystallisirend, konnte dargestellt werden. Allein es gelang uns nicht, selbst durch anhaltendes Kochen des Amidohydrocarbostyrils mit alkalischen Flüssigkeiten, wie Barytwasser, die Bindung der beiden Seitenketten unter Einführung von  $baOH$ , d. h. unter Bildung eines Salzes der Diamidohydrozimmtsäure zu lösen.

#### Einwirkung von Brom auf Amidohydrocarbostyril.

Eine Lösung von Amidohydrocarbostyril in warmem Eisessig wird tropfenweis mit Brom versetzt, so lange dessen Färbung verschwindet; dabei tritt Abscheidung einer weissen, pulvrigen Masse ein, welche sich auch beim Kochen der Flüssigkeit nicht mehr löst; wohl aber erhält man eine klare Lösung, wenn man den Eisessig sammt Fällung in das mehrfache Volumen siedenden Wassers giesst.

Diese Lösung scheidet beim Stehen farblose, lange, platte Nadeln (A) aus, die aus verdünnter, kochender Essigsäure umkrystallisirt, bei  $179^{\circ}$  schmelzen und ziemlich in heissem Eisessig, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Chloroform löslich sind. Die Analyse ergab, dass ein

Dibromamidohydrocarbostyril,  $C_9H_8Br_2N_2O$ ,

vorlag:

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| C  | 33.75     | 34.23    |
| H  | 2.50      | 2.77     |
| Br | 50.00     | 49.78.   |

Das Filtrat von A gab beim Versetzen mit Natronlauge eine weisse, krystallinische Fällung, die, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, in flachen, bei  $218-219^{\circ}$  schmelzenden, schwachgelblichen Nadeln anschoss, die sich ziemlich gut in Eisessig oder Alkohol, schwach in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Die Analyse gab Zahlen, welche annähernd auf ein

Monobromamidohydrocarbostyril,  $C_9H_9BrN_2O$ ,

hinweisen:

|    | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Br | 33.19     | 33.71.   |

Mangel an Material liess uns vorerst nicht entscheiden, ob die zuletzt beschriebenen, beiden Bromkörper das Brom im Phenylkern oder in der Seitenkette enthalten.