

414. S. Gabriel und J. Zimmermann: Ueber Dinitrohydrozimmtsäure und Derivate derselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXIV.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli von Hrn. Gabriel.]

II. Mittheilung.

Wenngleich durch das früher¹⁾ geschilderte Verhalten der Dinitrohydrozimmtsäure die Stellung der substituierenden Gruppen am Benzolkern mit einiger Gewissheit dargethan war, so erschien es doch angezeigt, die Säure unter veränderten Bedingungen zu studiren, um weitere Bestätigungen für die angenommene Constitution zu erhalten.

Hierbei mag erwähnt werden, dass wir die als Ausgangsmaterial dienende Hydrozimmtsäure in sehr bequemer Weise herstellten, indem wir 1 Theil Zimmtsäure mit circa 4 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° unter Zusatz von $\frac{1}{3}$ Theil rothen Phosphors etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzen; die Zimmtsäure verflüssigt sich nach und nach, und schliesslich schwimmt eine dicke Oelschicht auf der fast farblosen, wässrigen Flüssigkeit, indem das ursprünglich in Freiheit gesetzte Jod vom Phosphor aufgenommen resp. zu Jodwasserstoffsäure wieder reducirt wird. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts erstarrt das Oel, wird, um es vom überschüssig zugesetzten Phosphor zu befreien, in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und der Destillation unterworfen. Die um 280° übergehenden Antheile, welche über 90 pCt. der angewandten Zimmtsäure ausmachen, werden für sich aufgefangen und stellen eine fast reine, mit einer nur geringen Menge eines öligen Körpers vermischte Hydrozimmtsäure dar. Die Anwendung der Jodwasserstoffsäure zur Reduktion von Zimmtsäure ohne Zusatz von Phosphor ist übrigens bereits von Popoff²⁾ vorgeschlagen worden.

Die Bereitung des Dinitrosubstituts der Hydrozimmtsäure geschieht, abweichend von der früheren Vorschrift, bequemer derart, dass man 6 g der Säure nach und nach in 60 g kalter, rauchender Salpetersäure einträgt und alsdann 40 g concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, ohne die eintretende, lebhaftere Erwärmung durch Abkühlen zu mässigen. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in ein mehrfaches Volumen Wassers gegossen, aus dem sich nach einiger Zeit ungefähr 7 g Dinitrosäure, d. h. circa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute abscheiden.

Um aus dieser Paranitroorthonitrohydrozimmtsäure zur Ortho-nitrohydrozimmtsäure zu gelangen, wurde jene Säure zunächst in die Nitroamidosäure vom Schmelzpunkt 137—139° verwandelt, dar-

¹⁾ Diese Berichte XII, 600.

²⁾ Popoff, Bull. Soc. Chim. [2], IV, 375.

aus das salzsaure Salz, $[\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}] \cdot \text{HCl}$, bereitet, welches aus genügend concentrirten Lösungen in farblosen Krystallen anschiesst und durch Auswaschen mit concentrirter Salzsäure ohne grossen Verlust von anhaftender Mutterlauge befreit wird. Das völlig trockne Chlorhydrat löst man in absolutem Alkohol, fügt, für gute Kühlung sorgend, Aethylnitrit und darnach mehrere Volumina Aether hinzu. Es bilden sich sehr bald grosse Mengen farbloser, sternförmig gruppirter Kryställchen, die sich zu Boden senken und nach dem Abfiltriren langsam eine röthliche Färbung annehmen. Die Verbindung verpufft beim Erhitzen und ist offenbar das Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure, $[\text{NO}_2 \text{N}_2 \{ \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \}] \cdot \text{Cl}$, doch konnte in Folge der schon durch die Rothfärbung angedeuteten, langsamen, aber merklichen Zersetzung kein zur Analyse geeignetes Präparat erhalten werden.

Die Diazoverbindung wird in wenig kalten Wassers gelöst, mit einer grösseren Menge absoluten Alkohols versetzt und langsam zum Kochen erhitzt. Nach dem Entweichen des Stickstoffs und dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine röthliche, öldurchtränkte Krystallmasse zurück, welche an Ammoniak eine Säure abgiebt, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in kleinen, gelben, bei 113° schmelzenden Krystallen auftritt. Der Analyse zufolge liegt, wie erwartet, eine Ortho nitrohydrozimmtsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, vor.

	Berechnet	Gefunden
C	55.39	55.23
H	4.62	4.72.

Das Silbersalz der Säure ist in kochendem Wasser löslich und bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Plättchen; es enthielt an Silber: berechnet 35.76, gefunden 35.71 pCt.

Das beim Zersetzen der Diazoverbindung neben der Nitrosäure entstandene, in Ammoniak unlösliche Oel wurde durch Abblasen mit Wasserdampf gereinigt, das Destillat zur Entfernung etwa vorhandener, saurer Bestandtheile mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, darnach der farblose, ölige Aetherrückstand bei 100° getrocknet; er ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	58.96	59.19
H	6.16	5.38.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf Nitrohydrozimmtsäuren Aethyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, so dass also, ähnlich wie die Hydrozimmtsäure selber¹⁾, das Mononitroprodukt durch

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 327.

Wirkung des Alkohols ätherificirt worden ist. Aus dem Aethyläther der Nitrosäure wurde durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure die vorstehend beschriebene Ortho-nitrosäure vom Schmelzpunkt 113° erhalten, während bei dem Versuch einer Verseifung mittelst Alkalien dunkelgefärbte, harzige Produkte entstanden.

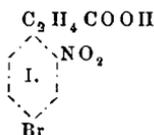
Die Berechtigung, die vorliegende Nitrosäure als Orthoderivat aufzufassen, liegt, abgesehen von dem bereits früher geschilderten Verhalten der Dinitrosäure, darin, dass sie selber — und ebenso ihr Aethyläther — bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das bei

160° schmelzende Hydrocarbostyryl, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ C_2H_4 \cdot CO \end{array} \right.$, d. h. das innere Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure, übergeht.

In Folge der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge jenes aus Wasser in schönen, glasglänzenden Nadeln krystallisirenden Produktes haben wir eine völlige Reinigung nicht erzielen können; aber immerhin deuten die analytischen Zahlen mit Sicherheit auf die Formel des Hydrocarbostyryls hin, der wir zum Vergleich die für eine Amido-hydrozimmtsäure berechneten Werthe gegenüberstellen:

Ber. für C_9H_9NO	I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C = 73.46	71.71	71.67	72.03	72.83	65.45
H = 6.12	6.47	6.65	6.20	6.64	6.67

Wird das im Vorhergehenden erwähnte Chlorid der Diazonitrohydrozimmtsäure mit Bromwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen zerlegt, so sollte ein Körper entstehen, dessen Constitution durch die Formel



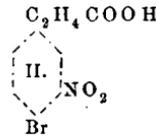
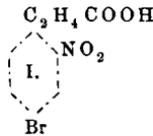
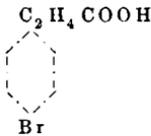
gegeben werden kann; in der That erhielten wir bei Anstellung dieses Versuchs eine aus kochendem Wasser, oder aus stark verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, federartig verwachsenen, flachen Krystallen anschliessende Säure, deren Schmelzpunkt bei 141 bis $142^{\circ},5$ liegt und welche bei der Analyse ergab:

29.29 Proc. berechnet 29.20 Proc. Brom.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol.

Dieselbe Säure (I) konnte sich durch Nitrirung der von Glaser beschriebenen ¹⁾ Parabromhydrozimmtsäure (Schmp. 136°) bilden; es konnte aber auch eine andere Isomere (II) entstehen:

¹⁾ Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 193.

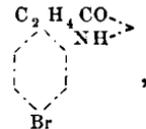


Der Versuch hat gezeigt, dass beide Isomeren auftreten, und zwar bildet sich unter den von uns innegehaltenen Bedingungen hauptsächlich die zweite Säure.

Die Parabromhydrozimmtsäure bereitet man sich besser als nach Glaser's Vorschrift dadurch, dass man 1 Theil Hydrosäure in 60 Theile heissen Wassers löst und mit einer Lösung von 1.5 Theilen Brom in 50 Theilen Wassers vermischt; die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle geben aus 50 procentigem, heissem Alkohol umkrystallisirt die gewünschte Verbindung, während nicht unbeträchtliche Mengen niedriger schmelzender Verbindungen gelöst bleiben, deren Natur zu ermitteln einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

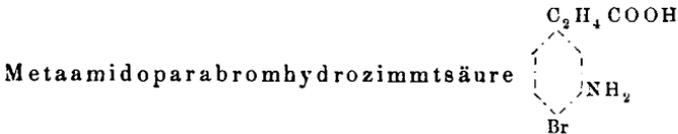
1 Theil der Parabromhydrozimmtsäure wird portionsweise in 8 Theilen gekühlter, rauchender Salpetersäure eingetragen; die Lösung giebt auf Eis gegossen eine schleimige, bald erstarrende Fällung, welche in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, aus heissem Schwefelkohlenstoff als schwachgelbes Krystallpulver erhalten wird, das zwischen 76—105° schmolz, also voraussichtlich ein Gemisch bildete. Zur Trennung der Isomeren wurde das Produkt in Ammoniak gelöst, mit kochendem Wasser verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt; es schied sich beim Erkalten der Lösung ein Barytsalz aus derben, zu körnigen Aggregaten vereinten Nadeln bestehend, ab, aus welchem eine Säure vom Schmelzpunkt 141—142.5° und auch in den übrigen Eigenschaften mit der bereits beschriebenen Parabromorthonitrohydrozimmtsäure völlig übereinstimmend, abgeschieden werden konnte.

Bei der Reduktion dieser Bromnitrosäure mittelst Zinn und Salzsäure erhält man ein Parabromhydrocarbostyryl,



welches sich sofort beim Erkalten der sauren, zinnhaltigen Flüssigkeit in durchsichtigen, farblosen Krystallen abscheidet und durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in langen, flachen, glänzenden Nadeln anschießt. Es schmilzt bei 178° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether. Die Analyse, welche nur mit einer geringen Menge (120 mg) der Substanz angestellt werden konnte, ergab dennoch mit genügender Annäherung 36.13 pCt., berechnet 35.40 pCt. Br.

Aus den Mutterlaugen des Barytsalzes der Parabromorthonitrosäure lassen sich durch Einengen grössere Mengen eines zweiten, in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Barytsalzes gewinnen. Durch fraktionirte Krystallisation erhielt man Salze, aus denen sich Säuren vom Schmelzpunkte 80 bis zu 93° abscheiden liessen; sie wurden in das schwerlösliche, in langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Kalksalz übergeführt und durch mehrfache Krystallisation gereinigt. Die daraus isolirte Säure zeigte den Schmelzpunkt von 90 bis 95°; sie besteht hauptsächlich aus der zweiten, beim Nitriren von Parabromhydrozimmtsäure möglichen Säure, d. h. aus Metanitroparabromhydrozimmtsäure, enthält aber noch geringe Mengen der Parabromorthonitrosäure, denn sie giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine kleine Quantität des beschriebenen Parabromhydrocarbostyrils, während als Hauptprodukt eine Amidosäure, also



erhalten wird, deren Chlorhydrat nach dem Einengen der entzintten Lösung in leicht löslichen, seidenglänzenden Nadeln sich abscheidet; auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erhielt man die freie Amidosäure in langen Prismen, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt bei 117—119° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das Baryumsalz der Säure [berechnet aus der Menge Baryts, welche von einer gewogenen Menge der Säure in Berührung mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat gelöst und darnach als Sulfat abgeschieden wurde] enthielt an

Baryum: 21,79 Proc.; berechnet für $C_9H_9BrNO_2$ ba: 21.99 Proc.

Im Anschluss an diese Arbeiten sollen auch andere mehrfach substituirtete Derivate der Hydrozimmtsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

415. S. Gabriel: Ueber eine Base aus Phtalimid.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXXXV.]

Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen getrieben, so verkohlt der grössere Theil, während sich in der Vorlage geringe Mengen eines blutrothen Oeles ansammeln und nach Pyridinbasen riechende Dämpfe entweichen.