

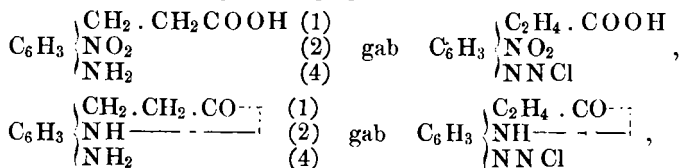
White's Untersuchungen¹⁾ charakterisirt. Die *o*-Bromphenylessigsäure schmilzt bei 102.5 — 103°, die *p*-Verbindung bei 114.5°. Der Schmelzpunkt der neu dargestellten *m*-Verbindung liegt ziemlich nahe bei dem der *o*-Säure; es wäre daher erwünscht gewesen zu constatiren, dass durch Oxydation der ersteren in der That *m*-Brombenzoesäure (Schmelzpunkt 153 resp. 155°) und nicht *o*-Brombenzoesäure (Schmp. 147, resp. 150°) gebildet wird. Die wenigen Milligramme Oxydationsproduct, die ich unter Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, schmolzen bereits nach einmaligem Umkrystallisiren bei 150°; es ist also wohl anzunehmen, dass bei Verarbeitung grösserer Mengen des allerdings schwer zu beschaffenden Materials und nach weiterer Reinigung der Schmelzpunkt noch um einige Grade höher, wie es die *m*-Brombenzoesäure erfordert, gefunden werden wird.

167. S. Gabriel und H. Steudemann: Zur Kenntniss der Hydrozimmtsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIV.]

(Vorgetragen von Hrn. Gabriel.)

Die nachstehenden Versuche sind in der Absicht angestellt, zu ermitteln, ob eine Verschiedenheit, wie sie sich zwischen den *p*-Amido-*o*-nitroderivaten der Phenylessig- und Phenylpropionsäure resp. zwischen deren Reductionsproducten: dem *p*-Amidooxindol und *p*-Amidohydrocarbostyryl im Verhalten gegen Aethyl- (oder Amyl-) nitrit geltend gemacht hat, auch an anderen Amidoderivaten der beiden Homologen zu Tage treten werde. Die Verschiedenheit hatte sich darin gezeigt, dass die genannten Abkömmlinge der Phenylpropion- (Hydrozimmtsäure in Diazoverbindungen übergangen²⁾:

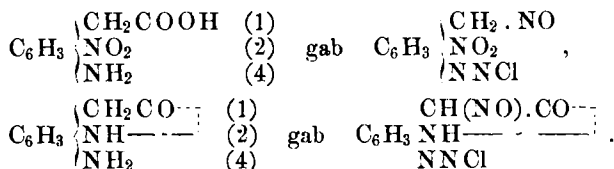


während die Derivate der Phenylessigsäure Nitrosodiazokörper bildeten³⁾:

¹⁾ C. Loring Jackson, Woodbury und Lowery, diese Berichte X, 1210; Jackson und Fleming White, diese Berichte XIII, 1219.

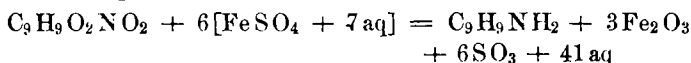
²⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1680 f.; Gabriel, *ibid.* XIV, 2332, Anmerkung.

³⁾ Gabriel und Meyer, *ibid.* XIV, S26, S32, 2332 f.



Die vorangehende Arbeit des einen von uns zeigt, dass auch aus *m*-Nitro-*p*-Amidophenylessigsäure durch einen Salpetrigsäureäther eine Nitrosodiazoverbindung entsteht. Es war die Frage, ob ein analoges Derivat der Hydrozimmtsäure ebenfalls einen Nitrosokörper bilden oder nach Art der anderen Abkömmlinge der Hydrozimmtsäure eine einfache Diazoverbindung geben würde: dass letzteres stattfindet, geht nun aus den folgenden Versuchen hervor.

Zur Gewinnung der *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure gingen wir aus von der bei 163 — 164° schmelzenden *p*-Nitrohydrozimmtsäure¹⁾, die wir zu etwa 50 pCt. (auf angewandte Hydrozimmtsäure bezogen) erhielten. Die Reduction der Nitrosäure zu *p*-Amidohydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 131°)²⁾ erfolgte in der Art, dass man die heisse ammoniakalische Lösung der Säure in eine mit Ammoniak übersättigte, heisse Lösung von Eisenvitriol eingoss, dessen Menge nach folgender Gleichung berechnet war³⁾:



(d. h. auf 195 Theile Nitrosäure 1668 Theile Eisenvitriol).

Die blauschwarze Fällung von Eisenoxydul geht sofort in roth-braunes Eisenoxyd über; nach etwa 5 Minuten langem Kochen der Flüssigkeit filtrirt man eine Probe, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure: es scheiden sich, besonders beim Reiben, Krystallkrusten (Amidosäure) ab, welche sich, wenn die Reduction vollständig, in überschüssiger, verdünnter Salzsäure klar lösen; bleiben dagegen krystallinische Flocken zurück, so ist noch unveränderte Nitrosäure vorhanden, und man muss zur Hauptmenge solange kleine Mengen Eisenvitriollösung geben, bis sämtliche Nitrosäure reducirt ist. Darnach wird die Gesamtlösung nach Abfiltriren des Eisenoxyds auf ein kleines Volumen eingedampft (jedoch nicht soweit, dass sich Ammoniumsulfat abscheidet) und erkalten gelassen; es krystallisirt meist nur schwach bräunlich gefärbte *p*-Amidohydrozimmtsäure aus. Die bei der Filtration entfallenden Mutterlauge werden weiter eingengt und geben nochmals aber un-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121.

²⁾ Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 195.

³⁾ Vgl. Claisen und Thompson, diese Berichte XII, 1946; Tiemann und Oppermann, *ibid.* XIII, 2061 ff.

reinere Anschüsse von Amidosäure. Im Ganzen wurden etwa $\frac{2}{3}$ des Gewichtes der Nitrosäure an Amidosäure gewonnen.

Erwärmt man die Amidohydrozimmtsäure 5 Minuten lang mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, lässt dann das Reactionsproduct mit der 5—10fachen Menge Wasser aufkochen unter Zusatz von etwas Thierkohle, um die meist etwas bräunliche Lösung zu entfärben, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat die *p*-Acetamidohydrozimmtsäure, $\text{COCH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$, in langen, flachen, farblosen Nadeln oder kurzen, schief abgestumpften Säulen ab, welche bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind.

Die Analysen ergaben:

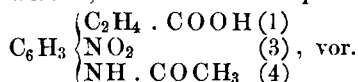
	Berechnet	Gefunden
C	63.77	64.04 pCt.
H	6.28	6.63 »
N	6.76	6.77 »

Die Nitrirung des Acetylkörpers scheint sich im Grossen nicht gut mit rother rauchender Salpetersäure vornehmen zu lassen, während sie mit kleinen Portionen (bis zu 1 g) stets befriedigend gelang. Man thut jedenfalls besser in folgender Weise zu verfahren: 1 Theil feingepulverter Acetylverbindung wird in 10 Theile concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, dann mit 0.5 Theilen feingeriebenen Kaliumnitrats (in kleinen Antheilen) versetzt und darnach in das 10fache Volumen Wasser gegossen. Es entsteht ein citronengelber Krystallbrei. Nach völligem Erkalten der Masse werden die Krystalle abgesogen und mit siedendem Wasser gelöst; während des Abkühlens fallen lange, glänzende, schwefelgelbe Nadeln aus; sie schmelzen bei 174° und sind in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff so gut wie nicht löslich.

Der Analyse zufolge:

	Berechnet	Gefunden
C	52.38	52.37 pCt.
H	4.76	5.10 »

liegt eine Mononitroverbindung und zwar, wie wir sogleich sehen werden, die *m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure,



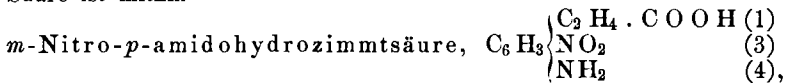
Erhält man nämlich eine Lösung des Nitrokörpers in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure 10 Minuten im Sieden, dampft dann etwa die Hälfte der Salzsäure ab und versetzt die erkaltete Lösung mit Wasser, so scheiden sich bald orangerothe, kurze, dicke

Kryställchen aus, welche, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, eine Amidonitrosäure darstellen:

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$	Gefunden
C	51.43	51.22 pCt.
H	4.76	4.88 »
N	13.33	13.17 »

Der Körper schmilzt bei 145^0 , löst sich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Was seine Constitution betrifft, so kann, da er aus einer *p*-Amidoverbindung hervorgegangen ist, die Nitrogruppe entweder die Ortho- oder die Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette eingenommen haben: im ersteren Fall müsste die *o*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure entstanden sein; allein diese ist bereits bekannt¹⁾ und unterscheidet sich von der vorliegenden Säure einerseits durch den Schmelzpunkt ($137-139^0$), ferner durch die viel stärker hervortretenden basischen Eigenschaften, insofern sie von ganz verdünnten Säuren gelöst wird, während die vorliegende Amidonitrosäure, wie wir bei ihrer Darstellung sahen, aus der sauren Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Es ist somit der zweite und letzte mögliche Fall eingetreten: die Nitrogruppe nimmt die Metastellung ein und die bei 145^0 schmelzende Säure ist mithin



wonach sich die im Vorstehenden der Acetylverbindung ertheilte Constitutionsformel erklärt.

Die Ueberführung in die Diazoverbindung vollzog sich, als die Amidonitrosäure (1.5 g) in Salpetersäure (7 g) und Alkohol (20 g) gelöst mit Aether (50 g) und alkoholischem Aethylnitrit (6—7 g), wie es durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol entsteht, versetzt wurde. Beim Reiben mit einem Glasstab scheiden sich farblose, kurze, zugespitzte Nadeln (1.3 g) ab, welche der nachfolgenden Umsetzung zufolge als Nitrat der *m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure $NO_3 \begin{cases} NO_2 \\ N_2 \end{cases} C_6H_3 \cdot C_2H_4COOH$ angesehen werden müssen: sie verpuffen beim Erhitzen und werden bald missfarbig, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Als die Diazoverbindung durch gelindes Erwärmen mit Alkohol zerlegt worden und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt worden

¹⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 601.

war, hinterblieb eine ölige, wenig krystallinische, nur theilweis in Ammoniak lösliche Masse; es war offenbar, wie bei der isomeren Amidonitrosäure bereits früher¹⁾ beobachtet, durch den Alkohol gleichzeitig eine Aetherification bewirkt worden. In der That ging das Reaktionsprodukt, etwa eine Stunde mit der genügenden Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis auf Spuren eines braunen Harzes in Lösung und nach dem Erkalten schieden sich zolllange, glänzende, gelbe Nadeln ab, welche einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt (Thierkohle), sich als reine *m*-Nitrohydrozimmt-säure $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ erwiesen:

	Berechnet	Gefunden
C	55.39	55.63 pCt.
H	4.62	5.12 »
N	7.18	7.30 »

Die neue Säure schmilzt bei 117—118°, löst sich leicht in Eisessig oder Aether, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser.

Die Reduktion der *m*-Nitrosäure zu der noch unbekanntenen *m*-Amidosäure geschah mit Zinn- und Salzsäure. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingengt und dann erkalten gelassen, wobei farblose, breite Nadeln und Krystalschuppen ausfielen: diese wurden abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure abgewaschen und bei etwa 70° getrocknet; sie stellen reines *m*-Amidohydrozimmtsäurechlorhydrat, $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2] \text{HCl}$, dar.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.62	17.45 pCt.

In einer concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats (es ist leicht löslich) entsteht auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge eine Emulsion, welche beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die Kryställchen sind in Säuren sowohl wie in Basen leicht löslich und daher unzweifelhaft als *m*-Amidohydrozimmtsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{COOH} (1) \\ \text{NH}_2 (3) \end{cases}$, anzusprechen. Aus concentrirter Lösung in warmem Wasser, worin sie leicht löslich ist, scheidet sie sich nach einiger Zeit in kompakten Krystallen von octaëdrischem oder spitzrhombischem Habitus aus, die, anfänglich farblos, in feuchtem Zustande nach und nach bräunlich bis röthlich werden und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84—85°. Die dunklen Mutterlaugen vom Chlorhydrat geben, mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, weitere Mengen des Chlorhydrates.

¹⁾ Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1681, f.

Wir stellen schliesslich zu bequemer Uebersicht die Schmelzpunkte der Nitro- und Amidohydrozimmtsäuren tabellarisch zusammen:

	para-	meta-	ortho-
Nitrohydrozimmtsäure	163—4 ⁰	117—9 ⁰	113 ⁰
Amidohydrozimmtsäure	131 ⁰	84—5 ⁰	verliert sofort Wasser und giebt Hydrocarbostyryl.

168. Clemens Zimmermann: Die Eigenschaften und das Atomgewicht des Urans.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. April.)

Die von mir im vorigen Jahre ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte¹⁾ zweier flüchtigen Uranverbindungen, des Uranchlorids und -bromids, ergaben unter der Annahme, dass diese Salze nach der Formel UrX_4 zusammengesetzt sind, als Atomgewicht des Urans die Zahl **240**, welche auch von Mendelejeff²⁾ dem genannten Element im periodischen System beigelegt worden ist. Da aber die Avogadro'sche Regel Maximalwerthe liefert und deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen blieb, dass das wahre Atomgewicht des Urans doch nur die Hälfte von obiger Zahl betrage, so suchte ich die definitive Entscheidung dieser Frage durch die Ermittlung der specifischen Wärme des metallischen Urans herbeizuführen und theile hier kurz die erhaltenen Resultate mit.

Darstellung des Urans.

Das Uran wurde zuerst im Jahre 1842 von Eugen Péligot³⁾ durch Erhitzen eines in einem Platintiegel befindlichen Gemenges von Uranochlorid und Kalium als schwarzes Pulver und in Form von metallisch glänzenden Platten und Fäden gewonnen, welch' letztere sich jedoch platinhaltig erwiesen. Später (1856)⁴⁾ änderte der genannte Forscher dieses Verfahren ab, indem er Natrium statt Kalium anwendete, die Mischung desselben und der Uranverbindung mit Chlor-

1) Diese Berichte XIV, 1934.

2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 178—184.

3) Journ. de Pharm. 27, 525. Ann. Chem. Pharm. 41, 146.

4) Compt. rend. 42, 73. — Ann. Chem. Pharm. 97, 256.