

Das Metaphenyldiaminchlorhydrat liefert bei analoger Behandlungsweise einen ganz ähnlichen Körper, den ich indessen noch nicht analysirt habe. Ich möchte mir die Untersuchung der erwähnten Verbindungen und die Erforschung des Paraphenyldiamins in derselben Richtung vorbehalten.

434. Adolf Baeyer und Friedrich Bloem: Ueber Orthoamidophenylpropionsäure und ihre Derivate.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Orthoamidophenylpropionsäure.

Die Darstellung der Orthoamidophenylpropionsäure bietet eigenthümliche Schwierigkeiten dar, weil diese Säure ausserordentlich leicht veränderlich ist. Sucht man sie aus der Nitrophenylpropionsäure mit den gewöhnlichen Reduktionsmitteln, so z. B. mittelst Zinn und Salzsäure darzustellen, so erhält man eine ganze Reihe verschiedenartiger Produkte. Selbst das mit so vielem Erfolge von Tiemann und Oppermann¹⁾ zur Herstellung von Amidosäuren der Zimmtgruppe angewandte Verfahren lässt hier im Stich, indem Natronlauge und Eisenvitriol gar keine, Barytwasser und Eisenvitriol nur etwas unveränderte Amidosäure liefern. Dagegen geht die Reaktion bei Anwendung von Ammoniak und Eisenvitriol glatt im gewünschten Sinne vor sich.

Ein Theil Orthonitrophenylpropionsäure wird in einem Ueberschuss von Ammoniak gelöst, und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Theilen Eisenvitriol hinzugefügt; während dieser Operation wird durch Zusatz von Ammoniak die Lösung stets ammoniakalisch erhalten. Die Reduktion vollzieht sich ziemlich rasch, ihr Ende erkennt man daran, dass der rothbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt. Man lässt nun absitzen, giesst die Flüssigkeit ab und presst aus dem Niederschlage im Tuche die noch in ihm haftende Lösung aus. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden filtrirt, und aus ihnen die Amidosäure durch Salzsäure in ganz geringem Ueberschuss gefällt. Die Amidopropionsäure wird mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_2$
C	66.77	67.05 pCt.
H	4.69	4.35 »

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2056.

Die Orthoamidophenylpropionsäure krystallisirt in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Nadeln; sie ist in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol. Leicht wird sie von heissem Alkohol aufgenommen, beim Erkalten fällt sie indess nicht aus, ebenso nicht durch Zusatz von Wasser. Erst beim Verdunsten des Alkohols scheidet sie sich verharzt und stark roth gefärbt ab. — Sie löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig; Wasser fällt sie aus diesen Lösungen nicht. Erhitzt man die Säure rasch, so zersetzt sie sich zwischen 128° und 130° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung, steigert man die Temperatur langsam, so findet schon bei 123° Zersetzung statt. Es hinterbleibt ein roth gefärbtes Harz, aus dem Säuren Orthoamidophenylacetylen in geringer Menge ausziehen. — Schon durch Kochen mit Wasser wird die Amidopropionsäure rasch zerstört, es entwickelt sich Kohlensäure und mit den Wasserdämpfen geht ein stechend riechendes Oel über, das in der Hauptsache Orthoamidacetophenon ist (siehe unten). Folgende Farbenreaktion ist charakteristisch für die Orthoamidopropionsäure; kocht man sie kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure zu, so erhält die Flüssigkeit eine prachtvolle, an das Fuchsin erinnernde rothe Farbe, die bei einem Ueberschuss von Salzsäure verschwindet, durch Zusatz von Alkalien aber wieder hervorgerufen wird.

Das Kali-, Natron- und Ammoniak Salz der Amidosäure sind in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, etwas schwerer löst sich das Barytsalz. Das Silbersalz, aus dem Ammoniak Salz vermittelt Silbernitrat erhalten, ist in Wasser unlöslich; es ist frisch gefällt von gelblich weisser Farbe, die nach Einwirkung von Licht und Luft dunkelgelb wird; beim Erhitzen verpufft es schwach. — Zur Darstellung des Aethyläthers der Amidosäure vertheilt man sie in dem zehnfachen Gewicht Alkohol und leitet unter guter Abkühlung langsam Salzsäure bis zur Sättigung ein. Die Lösung verdünnt man mit Wasser und fällt den Aether durch kohlen saures Natron; er scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber schon nach wenigen Sekunden fest. Aus kaltem Alkohol umkrystallisirt bildet er schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 55° zu einer trüben Masse zusammenschmelzen.

γ -Chlorcarbostyryl.

Kocht man die Lösung von Orthoamidophenylpropionsäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in flockig zusammengeballten, farblosen Nadeln ein Körper von der Zusammensetzung eines Chlorcarbostyryls ab. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt liefert er bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_6NOCl
C	59.9	60.18 pCt.
H	3.55	3.39 »
Cl	19.47	19.76 »

Aus einer weiter unten stehenden Untersuchung geht hervor, dass das Chlor zum Stickstoff in der Parastellung steht, und dass der Körper somit als γ -Chlorcarbostyryl zu bezeichnen ist. Seine Bildung aus der Amidopropiolsäure geht vor sich nach der Gleichung: $C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6NOCl + H_2O$; es findet also gleichzeitig eine Wasserabspaltung und eine Addition von Salzsäure statt. — Aus heissem Alkohol krystallisirt das Chlorcarbostyryl in seideglänzenden Nadeln, welche bei 246° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem schwer löslich. In verdünntem Ammoniak löst es sich nicht, dahingegen in Natronlauge, wird aber schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Chlorcarbostyryl bildet sich leicht aus der Salzsäureverbindung der Amidopropiolsäure; diese erhält man, wenn man die Amidosäure in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung an der Luft einige Zeit stehen lässt; es scheidet sich dann das salzsaure Salz in glänzenden, kleinen, kurzen, dicken Prismen ab. Es ist äusserst unbeständig, an der Luft zerfällt es langsam, in Berührung mit Wasser sofort in seine Componenten. In Alkohol löst es sich auf, beim Verdunsten desselben scheidet sich Chlorcarbostyryl ab; diese Umwandlung des salzsauren Salzes der Amidosäure in Chlorcarbostyryl geht momentan vor sich bei einer Temperatur von 105° .

In Analogie mit der Darstellung des Chlorcarbostyryls erhält man aus der Amidopropiolsäure durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ -Bromcarbostyryl.

	Gefunden	Berechnet
Br	35.35	35.64 pCt.

Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 266° schmelzenden Nadeln; es sublimirt unzersetzt. Endlich wurde aus der Amidosäure mittelst verdünnter Jodwasserstoffsäure γ -Jodcarbostyryl dargestellt; es schmilzt bei 276° und sublimirt ebenfalls unzersetzt.

α - γ -Dichlorchinolin.

Die Untersuchungen von P. Friedländer und Ostermaier¹⁾ haben in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass Carbostyryl nichts anderes ist als α -Oxychinolin; sie zeigen, wie man auf einfachem Wege das Carbostyryl und seine Derivate in Derivate des Chinolins über-

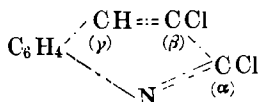
¹⁾ Diese Berichte XV, 332.

führen kann, und geben uns so ein Mittel an die Hand, die Zusammensetzung der Carbostyrilkörper aufzuklären, indem man sie in Chinolin-körper von bekannter Constitution verwandelt. — War das aus Amidosäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhaltene Produkt wirklich ein Chlorcarbostyryl, so musste es mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Dichlorchinolin liefern, gerade so wie Carbostyryl nach den angeführten Untersuchungen durch dieses Reagens in Monochlorchinolin übergeht. In der That erhält man auf diesem Wege aus dem oben beschriebenen γ -Chlorcarbostyryl ein Dichlorchinolin.

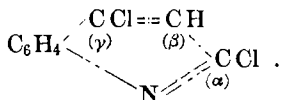
γ -Chlorcarbostyryl wird mit dem siebenfachen Gewicht Phosphor-pentachlorid innig verrieben, das Gemenge mit Phosphoroxychlorid angefeuchtet und einige Stunden auf 135—140° erhitzt. Das Produkt trägt man in Eiswasser ein, neutralisirt die Flüssigkeit und treibt nun mit Wasserdämpfen einen schon im Kühler erstarrenden Körper ab. Zur Reinigung wurde er mehrfach aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Er hat die Zusammensetzung eines Dichlorchinolins.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NCl_2$
C	54.22	54.54 pCt.
H	2.70	2.53 »
Cl	36.02	35.86 »

Das Dichlorchinolin riecht schwach, heisse Wasserdämpfe, die mit ihm gesättigt sind, besitzen dagegen einen starken, stechenden Geruch, der in geringem Grade an den des Chinolins erinnert. Das Dichlorchinolin ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Es schmilzt in reinem Zustande bei 67°; es ist daher verschieden von dem von Baeyer¹⁾ aus dem Hydrocarbostyryl dargestellten Dichlorchinolin, welches bei 104° schmilzt. Da letzteres wahrscheinlich ein α -, β -Dichlorchinolin vor der Formel



ist²⁾, so hat das bei 67° schmelzende Dichlorchinolin die Formel

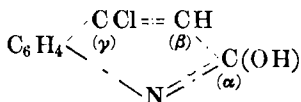


Es wäre demnach als α -, γ -Dichlorchinolin zu benennen. Dem aus

¹⁾ Diese Berichte XII, 1320.

²⁾ Baeyer und Jackson, diese Berichte XIII, 114.

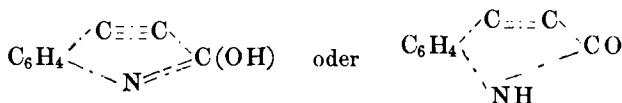
der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyryl muss folgerichtig die Formel



zukommen, es ist ein γ -Chlorcarbostyryl. — Die Anlagerung der Salzsäure an die Amidopropiolsäure hat also in der Weise statt, dass das Chloratom an den Kohlenstoff der Seitenkette tritt, welcher mit dem Benzolkern direkt verbunden ist.

γ -Oxycarbostyryl.

Bei unseren Versuchen, aus der Orthoamidophenylpropiolsäure ihr inneres Anhydrid darzustellen, ein »Dehydrocarbostyryl«, welchem die Formel



zukommen müsste, wurde die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Amidosäure näher studirt. Zu einem Dehydrocarbostyryl sind wir hierbei nicht gelangt, wir erhielten ein Anhydrid, welches um ein Wassermolekül reicher war, ein Oxycarbostyryl. Zu seiner Darstellung löst man feingepulverte, trockene Amidosäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erwärmt die Lösung auf 145° , erhält sie fünf Minuten lang bei dieser Temperatur, kühlt sie ab und fügt dann das doppelte Volumen Wasser auf einmal hinzu. Aus dem erkaltenden Gemenge scheidet sich in farblosen Nadeln Oxycarbostyryl aus. Nachdem die Abscheidung sich nicht weiter vermehrt, verdünnt man mit Wasser, filtrirt ab und wäscht zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird das Oxycarbostyryl mehrfach in kohlen saurem Natron gelöst und durch Essigsäure ausgefällt. Es ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

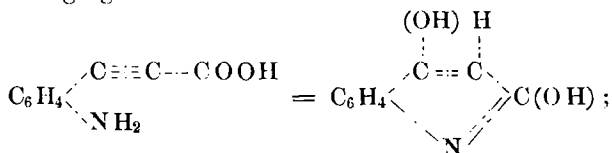
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$
H	4.46	4.25 pCt.
C	66.69	67.08 »

Das Oxycarbostyryl krystallisirt in farblosen Nadeln, welche noch nicht bei 320° schmelzen und höher erhitzt fast unzersetzt sublimiren. Sie sind in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, selbst in siedendem Alkohol lösen sie sich kaum, leicht jedoch in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird das Oxycarbostyryl gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder ausgefällt. Es löst sich ferner in kohlen saurem

Natron, jedoch nicht in essigsäurem Natron. Von der isomeren Amidopropiolsäure unterscheidet es sich hauptsächlich durch sein Verhalten bei höherer Temperatur; sein Silbersalz ist weiss und verpufft nicht. Zur Darstellung desselben kocht man Oxycarbostyryl mit der 250fachen Menge Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt und versetzt die erhaltene und dann filtrirte Lösung mit Silbernitrat. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Silbersalz in Nadeln ab. Es hat die Formel $C_9H_6NO_2Ag$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.14	40.3 pCt.

Es war wichtig festzustellen, ob die zweite Hydroxylgruppe des Oxycarbostyryls an derselben Stelle im Pyridinkern steht wie das Chlor in dem aus der Amidopropiolsäure erhaltenen Chlorcarbostyryl. Zu dem Zwecke wurde das Oxycarbostyryl in gleicher Weise wie das Chlorcarbostyryl mit Phosphorpentachlorid behandelt. Wir erhielten ein Dichlorchinolin, welches mit dem aus γ -Chlorcarbostyryl dargestellten identisch ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 67° . Die Analyse ergab $Cl = 36.04$, berechnet $Cl = 35.86$; es ist α - γ -Dichlorchinolin. Das Oxycarbostyryl enthält daher die zweite Hydroxylgruppe in der Parastellung zum Stickstoff und ist als γ -Oxycarbostyryl zu bezeichnen. Die Wasseranlagerung an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome vollzieht sich demnach so, dass die Hydroxylgruppe an das mit dem Benzolkern direkt verbundene Kohlenstoffatom tritt. Folgende Gleichung mag den Vorgang verdeutlichen:



Ganz verschieden von diesem γ -Oxycarbostyryl ist das von Friedländer und Ostermaier¹⁾ bei der Reduktion von Orthonitrozinmtsäureäther erhaltene Oxycarbostyryl, denn dieses schmilzt schon bei 190.5° und liefert mit Phosphorpentachlorid ein wenig Monochlorchinolin²⁾.

Erhitzt man Amidopropiolsäure mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf $200\text{--}220^\circ$, so scheidet Wasser aus der erkalteten Lösung eine Oxycarbostyrylsulfosäure ab von der Formel $C_9H_7NO_5S$.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_5S$
C	44.52	44.81 pCt.
H	3.24	2.91 »
S	13.60	13.28 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1918.

²⁾ Friedländer u. Ostermaier, diese Berichte XV, 333.

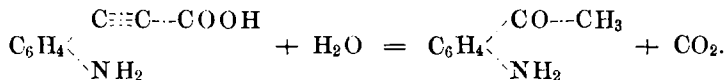
Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich; sie zersetzt sich noch nicht bei 280°. Ihr Barytsalz und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

Zwischen den drei verwandten Säuren, der Orthoamidohydrozimmtsäure, der Orthoamidozimmtsäure und der Orthoamidophenylpropionsäure, findet nach den bisherigen Untersuchungen folgende bemerkenswerthe Beziehung statt. Die erste verwandelt sich spontan in ihr inneres Anhydrid, die zweite kann nur unter gewissen Bedingungen in ein solches übergeführt werden, während dies bei der dritten bis jetzt noch nicht gelungen ist. Schliessen sich die beiden Seitenketten der Orthoamidophenylpropionsäure zu einem Ringe, so geschieht das nur unter gleichzeitiger Addition von HCl, HBr, HJ und H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome.

Orthoamidoacetophenon.

Nach schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen wird bei der Behandlung von Orthonitropropionsäure mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure und nachheriger Destillation mit Wasser etwas Amidoacetophenon gewonnen. Dagegen liefert die reine Amidopropionsäure mit Wasser destillirt beträchtlichere Quantitäten Amidoacetophenon, was insofern auffallend ist, als bei der Destillation der Nitropropionsäure mit Wasser nur Nitrophenylacetylen und kein Nitroacetophenon gebildet wird. — Ein Theil Amidopropionsäure wird in hundert Theilen Wasser suspendirt, und ein rascher Strom gespannter Wasserdämpfe durchgeleitet. Es geht ein stechend riechendes Oel über, welches man dem Destillat durch Wasser entzieht. Das so dargestellte Amidoacetophenon enthält stets eine geringe Menge von Amidophenylacetylen; um es von diesem zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit einer alkoholischen, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gut durch. Hierbei geht das Amidophenylacetylen seine Kupferverbindung ein; der Alkohol wird sodann verjagt und das Amidoacetophenon mit Aether extrahirt.

Die Amidopropionsäure zersetzt sich indess keineswegs beim Kochen mit Wasser glatt nach der Gleichung:



Der grössere Theil derselben verharzt hierbei. Auf der Suche nach einer besseren Darstellung des Orthoamidoacetophenons fanden wir ein recht geeignetes Verfahren, welches vom Orthonitrophenylacetylen ausgeht; es beruht auf der von C. Friedel und

M. B a l s o h n ¹⁾ aufgefundenen Ueberführung von Phenylacetylen in Acetophenon.

Ein Gewichtstheil Amidophenylacetylen trägt man unter gutem Umrühren langsam in ein kaltes Gemenge von vier Gewichtstheilen Wasser und dem dreifachen Volumen desselben reiner concentrirter Schwefelsäure ein, lässt die Lösung ein bis anderthalb Stunden stehen, verdünnt mit Wasser, setzt Soda im Ueberschuss zu und treibt die ausgeschiedene Base mit Wasserdämpfen ab; aus dem Destillat wird sie sodann mit Aether extrahirt. Man gewinnt auf diese Weise aus dem Amidophenylacetylen die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Amidoacetophenon.

Das Orthoamidoacetophenon ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel von basischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem rasch verharzenden Amidophenylacetylen ist es an der Luft beständig; es destillirt fast unzersetzt, der grösste Theil geht zwischen 242 und 252° über. In der Verdünnung riecht es süsslich, concentrirt stechend, sein Geruch haftet ungemein lange an der Haut. Das schwefelsaure und salzsaure Salz krystallisiren aus Wasser in Prismen, beide sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das salzsaure Salz hat die Formel C_8H_9NO, HCl .

	Gefunden	Berechnet
C	55.87	55.97 pCt.
H	5.96	5.83 »

Es zersetzt sich bei 168° unter Gasentwicklung; ein in seine wässrige Lösung eingetauchter Fichtenspahn, den man zuvor mit Salzsäure befeuchtete, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Mit Platinchlorid bildet es ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz, welches sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt; seine Formel ist $(C_8H_9NOHCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.83	28.87 pCt.

Acetylorthoamidoacetophenon.

Zur Darstellung der Acetylverbindung des Amidoacetophenons lässt man es mehrere Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid stehen und giesst dann in Wasser. Die Verbindung scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu Nadeln; man setzt nun kohlenensaures Natron in geringem Ueberschuss hinzu, lässt eine Zeit lang stehen und filtrirt. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Menge der Acetylverbindung.

¹⁾ Bull. soc. chim. 35, 54—56; diese Berichte XIV, 364.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte sie bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_2$
C	67.51	67.79 pCt.
H	6.51	6.21 »

Das Acetylorthoamidoacetophenon bildet farblose Nadeln, die bei 76° schmelzen; es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heissem; beim Erkalten scheidet es sich zuerst ölig ab, wird aber bald darauf krystallinisch. Aus der vollständig erkalteten und filtrirten Flüssigkeit krystallisirt bei längerem Stehen die Acetylverbindung in zolllangen, vierseitigen Prismen.

Mit der weiteren Untersuchung des Oxycarbostryls, sowie des Amidoacetophenons sind wir noch beschäftigt.

435. W. H. Perkin: Einige Beobachtungen über die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Aethers und anderer organischen Substanzen.

(Eingegangen am 15. August.)

Während des Eindampfens von Aether in einer flachen Schale auf einem etwas stark erhitzten Sandbade bemerkt man immer die Bildung die Augen reizender Dämpfe. Vor einiger Zeit, als ich am beinahe dunklen Abend etwas Aether so abdampfte, sah ich eine mattblaue Flamme, die auf der Oberfläche des Sandes spielte, den abdampfenden Aether jedoch nicht entzündete. Der Versuch wurde mehrere Male wiederholt und stets mit gleichem Resultate.

Dieses Phänomen, was beinahe vergessen zu sein scheint, ist schon früher beobachtet worden. Es wurde zuerst von Sir Humphrey Davy bemerkt¹⁾. Er fand, dass ein heisser, spiralgewundener Platindraht, in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft gebracht, glühend wurde, und dass im dunklen Zimmer eine schwache, phosphorescirende Flamme darüber schwebte, und besonders deutlich wurde, als der Draht zu glühen aufhörte. Doebereiner hat das gleiche beobachtet, sagt aber, dass die blaue Flamme nachlässt, sobald das Platin glühend wird. Er giebt auch an, dass, wenn man Aether in eine am Sandbade erhitzte Retorte oder eine dem Dampfe siedenden Wassers ausgesetzte Platinschale eintröpfelt, das Leidenfrost'sche Phänomen gesehen wird und dass dies mit einer nur im Dunklen sichtbaren und an-

¹⁾ Gmelin's Handbuch der Chemie VIII, 179.