

1362. Spica, Giovanni. Sopra un nuovo acido estratto dal *Psoroma crassum*. Sep.-Abdr. (Verf.)
1363. — e F. Canzoneri. Sopra alcuni derivati bromurati del toluchinone. Sep.-Abdr. (Verf.)
1364. Sulfocyanures, Les — commerciaux. Paris. (Von Herrn T. H. Norton.)
1365. Wagner, Friedrich. Ueber eine Bibromphtalsäure. Inaug.-Diss. München 1882. (Verf.)
1366. Wilde, M. P. de. Action du trichlorure et du tribromure de phosphore sur l'hydrogène phosphoré gazeux. — Action du trichlorure de phosphore sur l'iodure de phosphonium. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1367. Chauvenet, S. H. The binding of blast furnaces.
1368. Maynard, Geo. W. Late development in the Siemens direct process.
1369. Rothwell, Richard P. The gold fields of the southern portion of the island of San Domingo.
1370. Emmons, S. F. The mining work of the United States Geological Survey.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 444. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Hydrozimmt- und der Zimmtsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DIII.]

(Eingegangen am 10. Oktober.)

Der weitere Verfolg von Arbeiten, welche die Vergleichung analoger Abkömmlinge der Phenylessig- und Hydrozimmtsäure zum Gegenstand haben<sup>1)</sup>, führte mich zur Darstellung einiger Hydrozimmtsäurederivate, welche nachstehend beschrieben werden sollen, zugleich mit einigen Abkömmlingen der Zimmtsäure, welche bereitet wurden, um die Constitution der ersteren zu ermitteln.

#### *p-m*-Diamidohydrozimmtsäure.

Während *o*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure zu *p*-Amidohydrocarbostyryl reducirt wird<sup>2)</sup>, zeigt der folgende Versuch, dass die früher<sup>1)</sup> beschriebene *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 145<sup>0</sup>

<sup>1)</sup> Gabriel und Steudemann, diese Berichte XV, 842.

<sup>2)</sup> Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 1602.

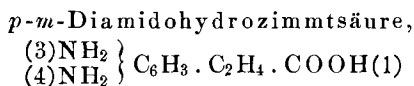
bei der Reduction in eine Diamidosäure übergeht. Man trägt *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, entzinnt die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff und engt das Filtrat (vom Schwefelzinn) ein; es scheiden sich grünlich- resp. violettbraun gefärbte, körnige Krystalle eines leicht in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure löslichen Chlorhydrates aus, welches mit concentrirter Salzsäure abgewaschen, dann getrocknet wird. Man löst es in wenig Wasser und versetzt die Lösung so lange mit kleinen Mengen Natronlauge, bis nur noch schwach saure Reaction bemerkbar bleibt; dabei entsteht eine Trübung, welche entweder durch Reiben oder sicherer in der Weise zum Krystallisiren gebracht wird, dass man eine Probe eindampft und die dabei hinterbleibende Krystallmasse mit etwas Wasser vermischt und der Hauptmenge zusetzt. Die sich langsam abscheidenden Krystalle werden nach etwa einer Stunde — bei längerem Stehen färbt sich die Flüssigkeit immer tiefer violettbraun — abfiltrirt, in einer kleinen Menge heissen Wassers gelöst und mit Thierkohle gekocht. Es setzen sich nach dem Erkalten schwach violette, derbe Krystalle ab, welche, bei 100° getrocknet, ihren ursprünglichen Glanz und Durchsichtigkeit einbüßen, indem sie ein Molekül Krystallwasser entlassen:

Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.09	9.11 pCt.

Die getrocknete Säure schmilzt bei 142—144°, löst sich leicht in Eisessig (Säuren und Alkalien), ziemlich leicht in heissem Alkohol, spurenweis in Aether und nicht merklich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Der Elementaranalyse zufolge:

	Berechnet	Gefunden
C	60.00	60.31 pCt.
H	6.67	6.90 »

ist sie der Formel  $C_9H_{12}N_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt und als



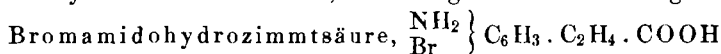
zu bezeichnen.

#### Bromamidohydrozimmtsäure.

Beim Eintritt in die *p*-Acetamidophenyllessigsäure nimmt Brom, wie früher<sup>1)</sup> dargethan, die *m*-Stellung zur Kohlenstoffseitenkette ein. Das Gleiche war für die *p*-Acetamidohydrozimmtsäure zu erwarten: bewiesen wird es durch nachstehende Versuche.

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XV, 841.

Eine warme Lösung von *p*-Acetamidohydrozimmtsäure entfärbt zugesetztes Bromwasser so lange, bis etwa 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Säure angewandt ist. Die erhaltene Lösung scheidet lange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159.5—160.5° aus, welche in Aether sowie in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, nur schwach von Chloroform, nicht merklich von Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden. Sie stellen Bromacetamidohydrozimmtsäure dar, denn sie geben mit Salzsäure gekocht



Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> Br	Gefunden
Br            32.79	33.06 pCt.

Diese Umwandlung geschieht in der Weise, dass man die bei 159—160.5° schmelzende Substanz in concentrirter, heisser Salzsäure löst, 20 Minuten kocht und zur Trockniss bringt. Das hinterbleibende, seidenglänzende Nadeln bildende Chlorhydrat wird in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Es entsteht eine Emulsion, die bald zu feinen Nadeln erstarrt; letztere lassen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen und stellen lange, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 104—105° dar, welche von den üblichen Lösungsmitteln leicht und ebenso von Säuren wie von Alkalien gelöst werden.

Der Theorie zufolge kann das in die *p*-Acetamidosäure eingetretene Bromatom entweder die *o*- oder *m*-Stellung eingenommen haben, so dass also, wenn man aus der vorliegenden Bromamidohydrozimmtsäure die Amidogruppe eliminiert, entweder die *o*- oder die *m*-Bromhydrozimmtsäure entstehen wird. Nun ist von den Bromphenylpropionsäuren bis jetzt nur die Paraverbindung, d. i. Glaser's und Buchanan's Bromhydrozimmtsäure [Schmp. 136°]<sup>1)</sup> bekannt; die Ortho- und die Metaverbindung mussten also, da sie als zum Vergleich dienen sollten, erst bereitet werden; davon wird weiter unten die Rede sein.

Die Entamidirung der Bromamidohydrozimmtsäure wurde in der Weise vorgenommen, dass man 1 g des Chlorhydrates derselben in 5 g Wasser und 10 g Alkohol so lange mit Natriumnitritlösung vermischte, bis ein Tropfen des Reaktionsgemisches zu angesauerter Jodkaliumstärkelösung gesetzt, Bläuung hervorrief. Darnach wurde das Gemisch sammt den sich daraus abscheidenden, bräunlichen Nadeln (A.) langsam erwärmt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt; die hinterbliebene Masse kochte man mit dem etwa 20fachen Volumen starker Salzsäure eine Stunde am Rückflusskühler, wobei schwarze Oeltropfen restirten, während die klare,

<sup>1)</sup> Jahresber. f. 1869, 581.

abgeessene Lösung sich zunächst trübte, dann schwach bräunliche, spiessige Krystalle abschied. Letztere werden durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (mit Thierkohle) und dann aus verdünntem Eisessig in fast farblosen, an den Seitenkanten stark glänzenden, derben Säulen erhalten, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, bei 74.5—75° schmelzen und, wie die Analysen zeigen,

Bromhydrozimmtsäure,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , darstellen.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$	Gefunden
C	47.16	47.20 pCt.
H	3.90	4.58 »
Br	34.93	34.60 »

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, dass die auf Zusatz von Natriumnitrit zur alkoholischen Lösung der Bromamidosäure ausfallenden, braunen Nadeln A (siehe oben) den Analysen zufolge

Diazoamidobromhydrozimmtsäure,  
 $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{COOH}]_2\text{N}_3\text{H}$ ,

sind.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_4\text{N}_3$	Gefunden
Br	32.06	31.85 pCt.
N	8.42	8.77 »

Zur Reinigung war die Substanz aus verdünntem, lauwarmem Alkohol umkrystallisirt worden.

Um zu entscheiden, ob die bei 74.5°—75° schmelzende Hydrozimmtsäure der *o*- oder *m*-Reihe angehöre, wurden *o*- und *m*-Bromhydrozimmtsäure zum Vergleich aus *o*- respective *m*-Nitrozimmtsäure dargestellt.

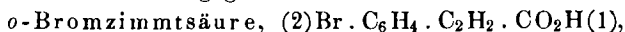
Umwandlung der *o*-Nitrozimmtsäure in *o*-Bromzimmtsäure respective -hydrozimmtsäure.

Die Ueberführung der *o*-Nitrosäure in die *o*-Amidosäure lässt sich schneller und bequemer als nach der von Tiemann und Oppermann<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift in der Weise vornehmen, dass man die ammoniakalische, heisse Lösung der Nitrosäure (1 Theil) in eine mit Ammoniak übersättigte, siedendheisse Lösung von neun Theilen krystallisirten Eisenvitriols giesst; das Eisenoxydul geht sofort in Oxyd über. Man lässt den die Mischung enthaltenden Kolben etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, filtrirt, presst das Filter aus, engt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2061.

die Filtrate etwas ein und versetzt sie so lange mit Salzsäure, als noch eine (gelbe) krystallinische Fällung der Amidosäure eintritt. Die von der Amidosäure abfiltrirten Mutterlaugen geben eingedampft neue, aber unreinere Krystallanschüsse der nämlichen Säure. — Aus der Amidosäure wurde mit geringer Modification des von E. Fischer<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens *o*-Diazozimmtsäure hergestellt: man kocht 5 g Amidosäure mit 7.5 g Salzsäure von 20 pCt. und 27.5 g Wasser bis zur Lösung, lässt dann abkühlen und setzt zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrates nach und nach eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser; dabei wird der Brei flüssig, nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst; man filtrirt die Lösung schnell und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der *o*-Diazozimmtsäure (5 g) abscheiden.

Die Diazoverbindung geht in



über, wenn man die erstere mit der etwa zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.49) in einem geräumigen Kolben langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung schäumt stark auf und verwandelt sich schliesslich in einen dicken Brei, während Bromdampf auftritt. Nach etwa  $\frac{1}{4}$ stündiger Digestion bei 100° verdünnt man mit Wasser, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den krümligen, schwachgelben Bodensatz ab und reinigt ihn, indem man ihn mit dünner Natronlauge löst und die bräunlichgelbe Lösung mit Thierkohle entfärbt; dabei entweicht mit den Wasserdämpfen ein scharf riechendes, bromhaltiges Oel [Bromstyrol?]. Die nur noch wenig gefärbte, alkalische Lösung wird mit Essigsäure gefällt und die ausgefallenen, schwachgelben Flocken aus siedendem Alkohol in Form von feinen, flachen, fast farblosen Nadeln oder Schuppen erhalten, welche sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, auch in Aether, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol lösen. Sie schmelzen bei 211—213° und ihre Zusammensetzung wurde durch eine Brombestimmung bestätigt.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrO}_2$	Gefunden
Br 35.24	34.67 pCt.

Die vorliegende *o*-Bromzimmtsäure (1 Theil) nahm mit Leichtigkeit ein Molekül Wasserstoff auf, als man sie mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 1 Theil rothen Phosphors etwa drei viertel Stunden am Rückflusskühler erhitze. Nach Verlauf dieser Zeit ist der anfänglich braunrothe Kolbeninhalt fast völlig farblos geworden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 479.

und eine ölige, den überschüssigen Phosphor durchtränkende, beim Erkalten erstarrende Substanz entstanden, deren Menge beim Zusatz von Wasser noch zunimmt. Man filtrirt sie sammt dem Phosphor ab, trennt sie von diesem durch Lösen in Ammoniak, scheidet sie durch Salzsäure wieder ab und erhält sie aus verdünntem Eisessig in gezahnten Schuppen vom Schmelzpunkt 97—99°.

Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, nur mässig in Schwefelkohlenstoff und gab folgende analytischen Daten:

	Gefunden	Berechnet
C	46.97	47.16 pCt.
H	4.04	3.93 »
Br	34.74	34.93 » ,

aus denen hervorgeht, dass

*o*-Bromhydrozimmtsäure, (2)Br · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · CO<sub>2</sub>H(1),

vorliegt; selbige ist in Rücksicht auf ihren Schmelzpunkt 97—99°, von der aus Brom-*p*-amidohydrozimmtsäure erhaltenen, bei 75° schmelzenden Säure verschieden, und damit ist den früher gegebenen Erläuterungen zufolge indirect bewiesen, dass die letztere als Metaverbindung angesehen werden muss; ein directer Beweis dafür liegt aber in den folgenden Ergebnissen.

#### Umwandlung der *m*-Nitrozimmtsäure in *m*-Bromzimmt- respective -hydrozimmtsäure.

*m*-Nitrozimmtsäure lässt sich nach der vorhin für die Orthoverbindung gegebenen Vorschrift zu *m*-Amidozimmtsäure reduciren; doch ist darauf Bedacht zu nehmen, dass man auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht den gelben Niederschlag der freien Amidosäure, sondern das in salzsäurehaltigem Wasser schwer lösliche, weisse Chlorhydrat derselben erhält, aus welchem erst nach Auflösen in Wasser und Zusatz von Natriumacetat die freie Amidosäure abgeschieden werden kann. *m*-Amidozimmtsäure verwandelt sich in das *m*-Diazozimmtsäurenitrat, (3)NO<sub>3</sub> · NN · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> · COOH(1), wenn man die für die Bereitung der oben genannten analogen *o*-Verbindung angegebenen Mengenverhältnisse von Amidosäure, Wasser, Kaliumnitrit und Salzsäure innehält. Das resultirende Gemisch bleibt aber auch in der Kälte völlig klar, und wird nicht mit dem doppelten, sondern nur mit etwa 1/3 Volumen concentrirter Salpetersäure versetzt; dadurch erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem farblosen Krystallbrei langer, platter Nadeln, welche, bei milder Wärme getrocknet, durch stärkere Erhitzung oder durch Stoss äusserst heftig

explodiren und den Analysen zufolge das Nitrat der *m*-Diazozimmtsäure,  $C_9H_7N_3O_5$ , bilden.

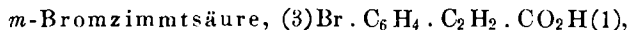
	Ber. für $C_9H_7N_3O_5$	Gefunden
Mit Alkohol abspaltbarer Stickstoff	11.81	11.12 pCt.
Kohlenstoff . . . . .	45.57	45.03 »
Wasserstoff . . . . .	2.95	3.24 »

Mit Wasser, in welchem das Nitrat leicht löslich ist, gekocht, verwandelt es sich in eine krystallisirte Säure, wie vorauszusehen, *m*-Cumarsäure; dies ist von Tiemann und Ludwig <sup>1)</sup> durch den Vergleich mit anderweitig erhaltener *m*-Cumarsäure bestätigt worden.

Erwärmt man die Diazoverbindung mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) langsam auf dem Wasserbade, so gesteht die Lösung unter Stickstoffentwicklung und Auftreten von Brom zu einem gelblichen, schaumigen Brei, den man nach beendigter Reaction mit Wasser verdünnt und abfiltrirt; die Filtrate scheiden beim längeren Stehen schön citronengelbe Fällungen (A) ab, von denen später die Rede sein wird. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand schmilzt, aus Eisessig umkrystallisirt, etwa zwischen 160 bis 170°, ist also noch nicht einheitlich und wurde deshalb zur weiteren Reinigung durch Lösen in Ammoniak und Versetzen mit Chlorcalcium als schwerlösliches krystallinisches Kalksalz ausgefällt, dann aus dem Salz wieder abgeschieden und aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Dabei resultirten lange, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, welche auf Grund nachstehender Analysen

	Ber. für $C_9H_7BrO_2$	Gefunden
C	47.58	47.36 pCt.
H	3.08	3.40 »
Br	35.24	34.35 »

als



gelten können. — Sie löst sich in Aether und heissem Schwefelkohlenstoff und wird leicht von Alkohol, Eisessig, sowie heissem Benzol und Chloroform aufgenommen.

Die als Nebenproduct auftretende, mit (A) bezeichnete Substanz lässt sich aus heissem Eisessig in breiten, zugespitzten, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 235—237° erhalten; sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwach in Benzol und kaltem Eisessig, spurenweis in Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff und ist ferner leicht in Alkalien löslich. Die Zusammensetzung dieser Säure ist noch nicht

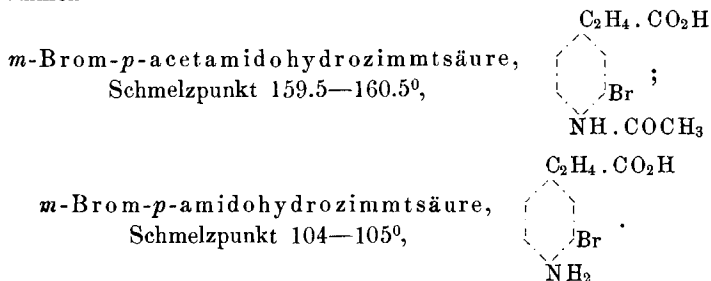
<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XV, 2050.

genügend scharf ermittelt; sie stimmt nur annähernd auf ein Bromzimmt säuredibromür,  $C_9H_7Br_3O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	27.44	27.91 pCt.
H	1.68	1.81 »
Br	57.94	62.02 »

*m*-Bromhydrozimmt säure,  $(3)Br \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ . (1)  
 wurde aus der noch unreinen, zwischen  $160-170^{\circ}$  schmelzenden *m*-Bromzimmt säure (1 g) durch einstündiges Kochen mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^{\circ}$ ) und 2 g rothen Phosphors erhalten, und wie oben für die *o*-Verbindung angegeben ist, aus dem Reductionsgemisch isolirt. Aus stark verdünntem Eisessig scheidet sie sich langsam in kurzen, dicken Prismen ab, welche in Aussehen und Schmelzpunkt ( $75^{\circ}$ ) auf's vollständigste mit der aus Brom-*p*-amidohydrozimmt säure erhaltenen coincidiren.

Hierdurch ist es also erwiesen, dass den eingangs dieser Abhandlung genannten Verbindungen folgende Bezeichnungen resp. Formeln zukommen:



Es ist zweifellos, dass die *m*- oder *o*-Bromhydrozimmt säure allerdings nicht in reinem Zustande, sondern mit der Paraverbindung gemischt bereits vor längerer Zeit Hrn. Th. Göring<sup>1)</sup> vorgelegen hat.

Bei der Bromirung von Hydrozimmt säure erhielt er nämlich ein Gemisch von Monobromsäuren, aus denen sich mit Schwefelkohlenstoff die Paraverbindung, als die am schwersten lösliche, rein gewinnen liess (Schmp.  $135-136^{\circ}$ ), während aus den leichter löslichen Antheilen selbst bei mehrfachen Krystallisationen Gemische mit meist unentschiedenen Schmelzpunkten ( $65-100^{\circ}$ ) resultirten; einige der mittleren Fractionen, die analysirt wurden, schmolzen bei  $82-83^{\circ}$ ,  $80-95^{\circ}$  und  $92^{\circ}$ . Es ist also nach dem Schmelzpunkt schwer zu beurtheilen, ob im Gemisch die Meta- (Schmp.  $75^{\circ}$ ) oder die Ortho-

<sup>1)</sup> Inaug. Diss., München 1877 und Jahresber. f. 1877, 858; vergl. auch Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1683.



säure (Schmp. 97—99<sup>0</sup>) vorhanden war. Da jedoch sowohl Toluol wie Phenyllessigsäure, die sich gegen Brom und Salpetersäure gleichartig<sup>1)</sup> verhalten und denen sich die Hydrozimmtsäure im Verhalten gegen Salpetersäure an die Seite stellt<sup>2)</sup>, mit Brom gleichzeitig *o*- und *p*-Substitutionsproducte bilden, wird sich auch aus der Hydrozimmtsäure neben der *p*-Bromhydrozimmtsäure wahrscheinlich die *o*-Verbindung gebildet haben.

In der Reihe der 3 möglichen Bromzimmtsäuren, welche das Brom im Phenylkern enthalten, fehlt, nachdem wir soeben die Ortho- und Metaverbindung kennen gelernt haben, nur noch die *p*-Bromzimmtsäure. Um diese Lücke auszufüllen, unternahm ich die Umwandlung der *p*-Nitrozimmtsäure in *p*-Bromzimmtsäure.

Die Reduction der *p*-Nitro- zur *p*-Amidozimmtsäure giebt, wie Tiemann und Oppermann<sup>3)</sup> zeigten, in Folge der Zersetzlichkeit der Amidosäure keine guten Ausbeuten. Ich habe das folgende Verfahren als sehr bequem befunden und relativ günstige Ausbeuten an Amidosäure erzielt. 30 g Nitrosäure werden in ca. 200 g verdünntem, heissem Ammoniak gelöst und in eine heisse Lösung eingegossen, welche 270 g krystallisirten Eisenvitriol auf 750 g Wasser enthält und mit Ammoniak (etwa 200 g) bis zur Uebersättigung versetzt ist. Nach einer Digestion von etwa 10 Minuten bei 100<sup>0</sup> filtrirt resp. presst man die Flüssigkeit vom Eisenoxyd ab und ohne zuvor einzudampfen — sonst tritt partielle Zersetzung ein — übersättigt man sie mit Essigsäure. Die Flüssigkeit gesteht zu einem hellgelben, feinnadligen Krystallbrei, welcher abfiltrirt und ausgewaschen etc. etwa 13.5 g, d. h. ca. 54 pCt. der theoretischen Ausbeute an Amidosäure repräsentirt. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man noch weitere Mengen von Amidosäure, allein dieselben sind mit Harz verunreinigt; man kann die letzteren ebensowenig wie das bei der Reduction von *p*-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise erhältliche, gelbliche, zähe, unreine *p*-Amidozimmtsäurechlorhydrat<sup>4)</sup> durch Natriumnitrit in eine krystallisirte Diazoverbindung überführen; vielmehr entstehen tiefbraune Flüssigkeiten resp. amorphe, missfarbene Niederschläge. Bei Anwendung der obigen, reinen Amidosäure vollzieht sich

<sup>1)</sup> Radziszewski, diese Berichte II, 210; Beilstein, Handb. d. organ. Chemie, 1165, Leipzig 1882.

<sup>2)</sup> Glaser und Buchanan, Zeitschr. f. Chem. 1869, 193; Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121; Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 600; XIII, 1680; Gabriel und Meyer, ibid. XIV, 823.

<sup>3)</sup> l. s. c.

<sup>4)</sup> Vergl. G. Bender, diese Berichte XIV, 2359.

dagegen die Umwandlung leicht in gewünschter Weise und zwar unter folgenden Bedingungen.

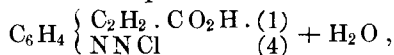
*p*-Diazozimmtsäure.

1 g *p*-Amidosäure wird mit 3 g 20 procentiger Salzsäure zu einem feinen Brei verrieben und dazu in kleinen Portionen eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 10 g Wasser gesetzt. Die Mischung wird anfänglich immer klarer, erstarrt aber bei weiterem Eingiessen der Nitritlösung. Um die Umsetzung zu vervollständigen und eventuell unlösliche Verunreinigungen abfiltriren zu können, erwärmt man die Mischung gelinde (40—50°), bis der Brei in eine klare, schwach bräunliche Lösung verwandelt ist. Lässt man nun (eventuell nach der Filtration) erkalten, so scheiden sich lange, breite, schwach bräunliche Krystallnadeln (ca. 1.0 g) aus, welche für die Analyse mehrmals mit kaltem Wasser, worin sie mässig löslich, ausgewaschen, für die späteren Umsetzungen aber nur abgesogen wurden. Die neue Diazoverbindung kann bei milder Wärme ohne Zersetzung getrocknet werden, verpufft beim Ueberhitzen nur schwach, bläht sich mit einem glühenden Draht berührt zu einer blasigen Masse auf und lieferte bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	47.22	46.71	47.26 pCt.
H	4.15	4.04	3.94 »
N	—	12.55	12.25 »
Cl	15.36	—	15.54 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel  $C_9H_9N_2ClO_3$ , welche ein wasserhaltiges

Chlorid der *p*-Diazozimmtsäure,



andeutet. Die nachfolgenden Umsetzungen zeigen aber, dass in der That *p*-Diazozimmtsäure vorliegt.

*p*-Bromzimmtsäure, (4) Br .  $C_6H_4$  .  $C_2H_2$  .  $CO_2H$  . (1).

Man erwärmt die eben beschriebene Diazosäure mit der 10fachen Menge Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.49 auf dem Wasserbad. Zunächst tritt Lösung ein, dann bildet sich unter Gasentwicklung ein weisser Bodensatz und Schaum, der sich bei weiterer Digestion vermehrt und immer dunkler violett färbt. Man verdünnt die Masse mit Wasser, filtrirt und löst die auf dem Filter verbliebene Substanz in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge, entfärbt die dunkelrothe Lösung möglichst vollständig durch anhaltendes

Kochen mit Thierkohle und fällt mit Salzsäure. Der pulverige, grau-weiße Niederschlag verwandelt sich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt in feine, zu kugeligen Aggregaten vereinte schwach gelbe bis bräunliche Nadeln, welche bei 248° erweichen und bei 251 bis 253° schmelzen. Eine Elementaranalyse ergab

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> BrO <sub>2</sub>	Gefunden
C	47.58	48.07 pCt.
H	3.08	3.37 »

Um *p*-Cumarsäure aus *p*-Diazozimmtsäure zu bereiten, wird letztere Säure in 50 Theilen Wasser gelöst auf dem Wasserbad erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich unter Aufschäumen nach und nach dunkelgelb, dann scheiden sich schwärzliche Flocken ab. Nach halbstündiger Digestion filtrirt man die heisse Lösung und erhält ein hellvioletttes Filtrat, aus welchem beim Erkalten Kryställchen anschliessen, die sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in lange, glänzende, schneeweiße Nadeln verwandeln. Dieselben färben sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt dunkelgoldbraun und schmelzen bei 198—200° unter Aufschäumen (ebenso verhielt sich eine Probe anderweitig bereiteter *p*-Cumarsäure; Tiemann und Herzfeld<sup>1)</sup> geben den Schmelzpunkt zu 206° an). Allein die Elementaranalyse der Säure zeigte selbst nach mehrfacher Krystallisation aus Wasser ein Deficit von 1—1.5 pCt. Kohlenstoff. Dennoch darf kaum gezweifelt werden, dass *p*-Cumarsäure vorliegt. Das Kupfersalz der Säure stimmte nämlich in Bezug auf Aussehen und Wassergehalt (6H<sub>2</sub>O: berechnet 21.71 pCt., gefunden 21.91 pCt. Wasser) mit den Angaben von Hlasiwetz<sup>2)</sup> überein, und ferner ging die Säure bei der Reduction mit Natriumamalgam<sup>3)</sup> in die bei 125° (beobachtet 126°) schmelzende *p*-Hydrocumarsäure über.

Ueber den Zerfall der Cumarsäuren beim Schmelzen und über das Verhalten der acetylirten Amidozimmtsäuren gegen Salpetersäure werde ich demnächst berichten.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Schmelzpunkte einiger in der vorliegenden Untersuchung berührten, isomeren Verbindungen.

	para	meta	ortho
Bromzimmtsäure . . .	251—253°	178—179°	211—213°
Bromhydrozimmtsäure .	136°	75°	97—99°

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 66.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 136, 31.

<sup>3)</sup> ibid. 142, 352.