

Eine Anzahl von verschiedenartigen Versuchen, die Gährfähigkeit des abgeschwächten Spaltpilzes wieder zu erhöhen, ergab bis jetzt keine recht befriedigende Resultate.

Es wäre möglich, dass der Spaltpilz von einem gewissen Grad der Abschwächung gewisse Substanzen nicht zu vergähren vermag, die der Spaltpilz im Vollbesitz seiner Gährfähigkeit bezwingen kann, ganz ebenso wie der Milzbrandbacillus von einem gewissen Grad der Abschwächung eine gewisse Thierspecies tödtet, eine andere dagegen nicht, die dem ungeschwächten Milzbrandbacillus unterliegt. Es wäre nicht unmöglich, dass von den oben aufgezählten Substanzen, die durch den reinen, aber geschwächten Spaltpilz nicht vergährbar sind, die eine oder andere von dem ungeschwächten Spaltpilz bezwungen würde.

Strassburg. Privatlaboratorium.

167. Paul Friedlaender und J. Mähly: Ueber Dinitrozimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. B. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde auf die Bildung einer Verbindung aufmerksam gemacht, welche sich beim Nitriren von Paranitrozimmtsäureäther mittelst Salpeterschwefelsäure bildet und die Zusammensetzung eines Dinitrozimmtsäureäthers, $C_{11}H_{10}N_2O_6$, besitzt. Aus der glatten Bildung von Paranitrobenzaldehyd resp. Paranitrobenzoësäure bei der Oxydation durfte man schliessen, dass beim Nitriren die Stickstoffgruppe NO_2 in die Seitenkette des Paranitrozimmtsäureäthers getreten sei, und es galt nun zunächst die Frage zu beantworten, in welcher Weise diese Substitution vor sich gehe. War die Substanz als wahres Dinitroderivat der Zimmtsäure zu betrachten, so konnte man bei der Reduktion die Entstehung einer Diamidoverbindung erwarten, war sie dagegen als Salpetrigsäureäther ($---O---NO$) aufzufassen, so musste ein Stickstoffatom bei der Reduktion als Ammoniak austreten.

Es gelang uns nun bei sehr vorsichtiger Reduktion die Bildung einer Diamidohydrozimmtsäure nachzuweisen, welche sich als identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp²⁾ dargestellten Paramidophenylalanin erwies, und wie dieses bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Tyrosin übergeführt wurde. Da letzteres nach

¹⁾ P. Friedlaender. Diese Berichte XIV, 2575.

²⁾ Diese Berichte XV, 1544.

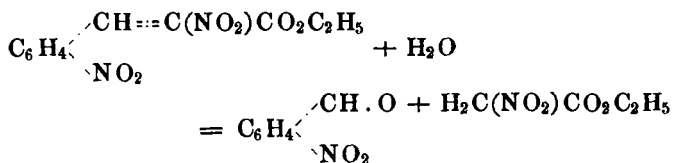
den Untersuchungen Erlenmeyer's¹⁾ das α -Amidoderivat der Paroxyphenylpropionsäure ist, kommt auch einer Nitrogruppe des Dinitrozimmtsäureäthers die (α)-Stellung zu und die Strukturformel desselben ist daher in folgender Weise zu schreiben.



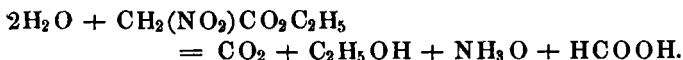
Eine weitere Stütze findet diese Formel in folgender Reaktion.

Kocht man Dinitrozimmtsäureäther mit verdünnter Salzsäure, so löst er sich allmählich unter Gasentwicklung (CO_2) farblos auf.

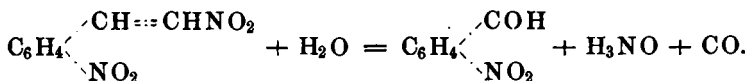
Beim Erkalten krystallisirt reiner Paranitrobenzaldehyd und die hiervon befreite Lösung hinterlässt beim Eindampfen ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das aus wenig Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt und alle Eigenschaften des salzsauren Hydroxylamins besitzt. Die Reaktion verläuft offenbar in der Weise, dass Dinitrozimmtsäureäther unter Wasseraufnahme zunächst in Paranitrobenzaldehyd und Nitroessigsäureäther zerfällt:



Letzterer wird durch die Einwirkung der Salzsäure in Kohlensäure, Alkohol und Nitromethan gespalten, welches in bekannter Weise²⁾ weiter in Hydroxylamin und Ameisensäure zerlegt wird



Noch einfacher gestaltet sich dieser Vorgang bei dem weiter unten beschriebenen Dinitrostyrol. Erwärmt man dasselbe mit Schwefelsäure auf 100°, so tritt eine stürmische Entwicklung von Kohlenoxyd ein und im Rückstand ist Paranitrobenzaldehyd und schwefelsaures Hydroxylamin enthalten³⁾:



Wir geben im nachfolgenden eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Resultate, deren ausführliche Beschreibung demnächst an anderer Stelle publicirt werden soll.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1006 und l. c.

²⁾ V. Meyer. Ann. Chem. Pharm. 180, 163 u. a. a. O.

³⁾ Vergl. auch Preibisch, Journ. pr. Chem. 8, 316.

Dinitrozimmtsäureäther, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

Die Bildung dieser Verbindung durch Eintragen von Paranitrozimmtsäureäther in ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bei 20—30° wurde bereits angeführt. Der Aethyläther krystallisirt am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in gelblichweissen, glänzenden Blättchen, die bei 109—110° schmelzen. Der Methyläther, in analoger Weise dargestellt, schmilzt bei 127°.

Ber. f. $C_6H_4(\text{NO}_2)\text{CHC}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$		Gefunden.
C	47.62	48.08 pCt.
H	3.17	3.39 »

Eine Verseifung des Aethers durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien gelingt nicht. Erstere spalten ihn in der angegebenen Weise glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin; bei Einwirkung von Alkalien, selbst von Ammoniak, treten unter Braunfärbung verschiedene complicirte Zersetzungen ein. Kocht man die Verbindung mit verdünnter Sodalösung, so löst sie sich unter starker Braunfärbung und nach kurzer Zeit scheiden sich voluminöse feine flimmernde Blättchen eines schwerlöslichen Condensationsproductes aus, das bei 188° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Ber. f. $C_{14}H_{10}N_2O_3$		Gefunden		
C	66.14	65.75	65.80	— pCt.
H	3.93	4.35	4.23	— »
N	11.02	—	—	10.91 10.80 »

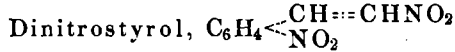
Daneben bilden sich Paranitrobenzoësäure, Paranitrobenzaldehyd, salpetrigsaurer Natron und braune, amorphe Produkte.

Der Aether vereinigt sich leicht mit Bromwasserstoff und liefert damit ein bei gewöhnlicher Temperatur öliges Additionsprodukt, wird dagegen von Brom weder in trockenem Zustande noch in Lösungsmitteln angegriffen.

Dinitrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \text{C}(\text{NO}_2)\text{COOH}$

Trägt man eine Lösung von Paranitrozimmtsäure in concentrirte Schwefelsäure in stark abgekühlte Salpeterschwefelsäure ein und sorgt dafür, dass die Temperatur —10° nicht übersteigt, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei weisser glänzender Blättchen von Dinitrozimmtsäure. Dieselben lösen sich beim Eintragen in Eiswasser zum Theil auf, die farblose Lösung trübt sich indessen schon bei 0° ziemlich schnell unter Kohlensäureentwicklung und scheidet feine flimmernde Kryställchen von Dinitrostyrol aus. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn sich die schwefelsaure Lösung auf 0—5° erwärmt, wobei starkes Aufschäumen stattfindet.

In Folge dieser leichten Zersetzbarkeit, welche an die der Phenyl-oxacrylsäure erinnert, ist es uns nicht gelungen, Dinitrozimmtsäure oder Salze derselben zu isoliren. Die Säure scheint sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser zu lösen. Das durch Kohlensäureabspaltung aus ihr entstehende

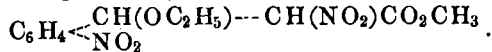


erhält man am einfachsten durch Eintragen von Paranitrozimmtsäure in Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Eingiessen der Lösung nach beendeter Reaktion in Wasser. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Eisessig und Aceton, aus dem sie in hellgelben Blättchen vom Schmp. 199° krystallisirt. Die Analyse ergab:

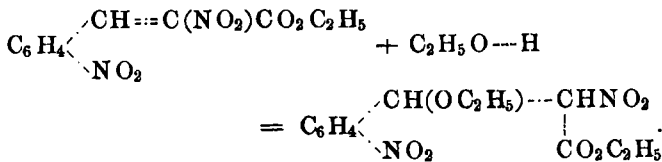
Ber. f. $C_8H_6N_2O_4$	Gefunden	
C 49.48	49.42	49.56 pCt.
H 3.09	3.14	3.23 »
N 14.43	—	14.18 »

Das Dinitrostyrol entspricht den secundären Nitroverbindungen der Fettreihe und enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Es löst sich bei vorsichtigem Operiren in kaustischen Alkalien, jedoch färbt sich die Lösung schnell unter Zersetzung dunkel. Bromwasser fällt aus ihr ein gut krystallisirendes Bromsubstitutionsprodukt, $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow \text{CH} \\ \searrow \text{NO}_2 \end{array} \equiv \text{C} \cdot \text{Br}(\text{NO}_2)$, das sich nicht mehr in Alkalien löst. Auf die Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure wurde bereits hingewiesen. Bromwasserstoff in Eisessig liefert ein öliges Additionsprodukt.

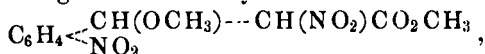
Dinitrophenyl- β -äthoxypropionsäureäther,



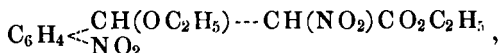
Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erleidet der Dinitrozimmtsäureäther eine bemerkenswerthe Veränderung. Ein Molekül Alkohol wird fixirt und kann durch Erhitzen auf höhere Temperatur nicht mehr entfernt werden. Hieraus sowie aus dem Vorhandensein eines durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatoms und aus der Unfähigkeit Bromwasserstoff zu addiren, scheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Verbindung ein Molekül Alkohol chemisch gebunden enthalte:



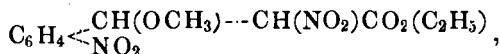
und als äthylirter Milchsäureäther zu betrachten sei. Um diese unseres Wissens bis jetzt noch nicht beobachtete Anlagerung von Alkohol an eine ungesättigte Verbindung an verschiedenen Beispielen sicher zu constatiren, wurden dargestellt und analysirt:



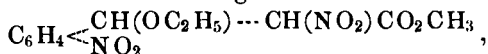
aus Dinitrozimmtsäuremethyläther und Methylalkohol, Schmelzpunkt 117—118°.



aus Dinitrozimmtsäureäthyläther und Aethylalkohol, Schmelzpunkt 52°.



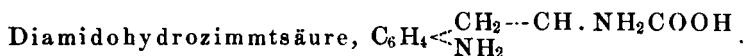
aus Dinitrozimmtsäureäthyläther und Methylalkohol, Schmp. 77° und die damit isomere Verbindung



aus Dinitrozimmtsäuremethyläther und Aethylalkohol, Schmelzpunkt 110°. Letztere beispielsweise krystallisirt aus Alkohol in fast weissen, kompakten Nadeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$	Gefunden				
C	48.32	47.89	47.90	—	—	pCt.
H	4.70	4.94	4.80	—	—	»
N	9.38	—	—	9.55	9.15	»

Sämmtliche Verbindungen charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in kaustischen Alkalien als secundäre Nitroverbindungen, welche die salzbildende Gruppe $\text{CH}(\text{NO}_2)$ enthalten. Dargestellt und analysirt wurden das Ammoniaksalz, die Silber- und die Barytverbindung. Bromwasser fällt aus der Lösung der Natronsalze die entsprechenden Bromsubstitutionsprodukte ($-\text{CBr} \cdot \text{NO}_2-$). Rauchende Salzsäure zerlegt die Substanzen bei 100° in Chloräthyl (resp. Chlor-methyl) und Chlornitropropionsäureäther. Alkalien gegenüber besitzen sie dagegen eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit und lassen sich ohne erhebliche Zersetzung kurze Zeit mit Sodalösung kochen.



Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureäthers erfordert wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung besondere Vorsicht. Alkalische Reduktionsmittel sind ausgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Theil des Stickstoffs leicht als Ammoniak unter Bildung leicht löslicher Oxy Säuren abgespalten. Wir verfahren endlich, um jede heftige Reaction zu vermeiden, in folgender Weise.

Dinitrozimmtsäureäther (in kleinen Portionen von 10—20 g) wird in Aether gelöst, mit concentrirter Salzsäure und überschüssigem granulirtem Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reduktion wird die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Aether und Zinn (durch H_2S) befreit und nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure mit Soda durch Eindampfen concentrirt. Bei beginnender Ausscheidung von Kochsalz wird die Flüssigkeit durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, welcher der Lösung eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2$ entzieht. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Salzsäure wieder schwach angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der viel Kochsalz enthaltende Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem alkoholischen Extrakt scheiden sich dann nach Zusatz von alkoholischem Ammoniak beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit feine voluminöse Nadeln von Diamidohydrozimmtsäure aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein sind.

Ber. f. $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$		Gefunden
C	54.55	54.69 pCt.
H	7.07	7.53 »
N	14.14	13.98 »

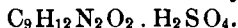
Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen bei 120—130°.

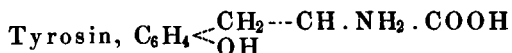
	Berechnet	Gefunden
H_2O	9.09	9.20 pCt.

Wie wir uns durch direkten Vergleich mit einer freundlichst übermittelten Probe überzeugen konnten, ist die Verbindung identisch mit dem von Erlenmeyer und Lipp (l. c.) dargestellten Paraamidalanin, weshalb eine eingehendere Untersuchung dieses interessanten Körpers unterblieb. Derselbe ähnelt in seinen Eigenschaften bereits sehr dem Tyrosin, löst sich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether, ist dagegen in Wasser, aus dem er in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, sehr viel leichter löslich als Tyrosin. Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zersetzt, das Kupfersalz, durch Behandeln der Säure mit frisch gefälltem Kupferoxyd dargestellt, krystallisirt in violettblauen Kryställchen, die sich einmal ausgeschieden in Wasser schwer lösen.

Die salzsaure Platinchloridverbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol und scheidet sich daraus in strahlig krystallinischen Massen aus.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen und besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung





Um jeden Zweifel an der Constitution der Diamidohydrozimmtsäure zu beseitigen, wurde die Paramidogruppe durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons in sehr verdünnter wässriger angesäuerter Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Das hierbei entstehende Tyrosin liess sich leicht durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Alkohol von gleichzeitig gebildeten braunen Zersetzungsprodukten trennen, zeigte alle für natürliches Tyrosin charakteristischen Eigenschaften und ergab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung:

	Ber. f. $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden
C	59.67	60.16 pCt.
H	6.08	6.50 »

168. Carl Forrer: Ueber α -Monochlorzimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 30. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Perkin¹⁾ hat die Beobachtung gemacht, dass Aepfelsäure mit Acetylchlorid behandelt eine Verbindung liefert, welche bei der Destillation in Maleinsäureanhydrid und Essigsäure zerfällt. In analoger Weise giebt Phenylchlormilchsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Monochlorzimmtsäure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Wird ein Gemisch von gleichen Theilen Phenylchlormilchsäure und wasserfreiem essigsaurem Natron mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während 7 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Kochen erhalten, so wird eine schwach bräunliche, beim Erkalten erstarrende Schmelze gewonnen, welche sich in wenig heissem Wasser unter Ausscheidung von etwas Harz löst. Säuren fallen aus dieser Lösung schwach gefärbte Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser oder durch Lösen in essigsaurem Natron und Ausfällen mit einer Säure gereinigt wurden.

Diese Substanz ist Monochlorzimmtsäure, wie aus der Analyse hervorgeht:

	Ber. für $C_9H_7ClO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	59.18	59.55	— pCt.
H	3.84	3.94	— »
Cl	19.45	—	19.0 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2547.