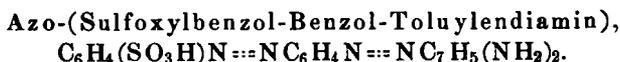
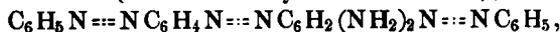


in dunkelbraunrothen, bronzeglänzenden Blättchen nahezu wieder auskrystallisirt. Wolle und Seide, und minder leicht auch Baumwolle, werden von seinen Lösungen schön braunroth gefärbt.



Diese Säure entsteht durch Einwirkung von *p*-Diazoazobenzol-sulfosäure auf *m*-Diamidotoluol. Sie bildet rothbraune, mikroskopische Nadelchen und stimmt mit der zuvor beschriebenen Säure auf das Vollständigste überein, so namentlich auch in ihren Färbbeeigenschaften, jedoch liefert sie etwas röthere Töne. Möglicherweise können beide Säuren eine praktische Verwendung finden.

Am Schlusse dieser Mittheilung bemerke ich noch, dass ich auch mehrere Azoquadrupelverbindungen dargestellt und untersucht habe, wie z. B. das Azo-(Dibenzol-Phenylendiamin-Benzol),



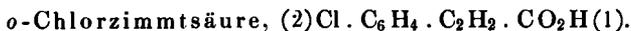
welches ich durch Einwirkung von Diazoazobenzol auf Chrysoïdin erhielt. Ich behalte mir vor, über dieselben, so namentlich auch über deren Disulfosäuren, welche kastanienbraun färbende Farbstoffe sind, nächstens etwas ausführlicher zu berichten.

382. S. Gabriel und M. Herzberg: Ueber Abkömmlinge der Zimmt- und Hydrozimmtsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXIV.]

(Eingegangen am 4. August.)

Zur Vervollständigung der Reihe der im Phenylkern substituirten Zimmt- und Hydrozimmtsäuren dienen die folgenden Derivate, deren Darstellung und Eigenschaften mit wenigen Worten gegeben werden mögen.



Versetzt man das Nitrat der *o*-Diazozimmtsäure¹⁾ mit der etwa 10fachen Menge rauchender Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt zwischen 40—50° C. starkes Schäumen ein; nach Beendigung desselben wird der entstandene, rothgelbe Brei abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei undeutliche, gelb gefärbte Krystalle resultiren, deren Chlorbestimmung folgende Zahlen lieferte:

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ Cl	Gefunden
Cl 19.45	19.27 pCt.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte XIV, 479 und S. Gabriel, diese Berichte XV, 2295.

Die Säure schmilzt bei 200°, ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in heissem Benzol, fast nicht in Petroläther und heissem Wasser.

o-Chlorhydrozimmtsäure, (2)Cl . C₆H₄ . C₂H₄ . CO₂H(1),

wird durch Kochen obiger Verbindung mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor gewonnen; nach ungefähr einstündigem Erhitzen sind die Krystalle der Chlorzimmtsäure verschwunden. Die braune Flüssigkeit wird nun mit Wasser versetzt, wobei sich eine feste, weisse Masse abscheidet, welche sammt dem überschüssigen Phosphor abfiltrirt und von letzterem durch Auflösen in Ammoniak getrennt wird. Die durch Salzsäure aus dem Filtrat wieder abgeschiedene, weisse Substanz krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten Nadeln oder Blättern, deren Analyse ergab:

	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ Cl	Gefunden
C	58.54	58.49 pCt.
H	4.88	5.03 »

Der Schmelzpunkt der *o*-Chlorhydrozimmtsäure liegt bei 96.5°; sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln viel leichter als *o*-Chlorzimmtsäure und besitzt — ebenso wie die übrigen Halogenzimmtsäuren — einen der Hydrozimmtsäure ähnlichen, nur weniger penetranten Geruch, welcher namentlich beim Erhitzen deutlich auftritt.

o-Jodzimmtsäure, (2)J . C₆H₄ . C₂H₂ . CO₂H(1),

wird erhalten, wenn man das oben erwähnte Nitrat der *o*-Diazozimmtsäure mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, vorsichtig erwärmt und nach Beendigung der Stickstoffentwicklung unter Zusatz von Wasser filtrirt; die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung wird vorher durch einige Tropfen unterschwefligsauren Natriums weggenommen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 212—214° und verhalten sich in Betreff ihrer Löslichkeit wie die entsprechende Chlorzimmtsäure.

Eine Jodbestimmung ergab den erwarteten Prozentgehalt:

	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ J	Gefunden
J	46.35	46.34 pCt.

o-Jodhydrozimmtsäure, (2)J . C₆H₄ . C₂H₄ . CO₂H(1),

entsteht durch Reduction voriger Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, unter Innehaltung der oben angegebenen Verhältnisse. Bei mehrstündigem Erhitzen entweichen beträchtliche Mengen gasförmiger Jodwasserstoffsäure; es resultirte eine in Nadeln

krystallisirende Substanz, welche nur wenig Jod enthielt und deren Schmelzpunkt bei 44° lag, während Hydrozimmtsäure bei 47° schmilzt. Durch zu langes Erhitzen tritt also vollständige Reduction zu Hydrozimmtsäure ein. Kocht man dagegen nur 20—30 Minuten, so erhält man eine aus Wasser in Blättern krystallisirende, bei $102-103^{\circ}$ schmelzende Substanz, deren Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zeigte, dass Jodhydrozimmtsäure vorliegt.

Berechnet für $C_9H_9O_2J$		Gefunden
C	39.13	38.99 pCt.
H	3.26	3.35 »

Von *m*-Nitrozimmtsäure¹⁾ und *p*-Nitrozimmtsäure ausgehend, kann man in analoger Weise die entsprechenden Monochlor- und Monojod-säuren darstellen; wir führen im Folgenden daher nur die Eigenschaften der betreffenden Substanzen an.

m-Chlorzimmtsäure, $(3)Cl \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2 \cdot CO_2H(1)$, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, worin die *m*-Halogenzimmtsäuren leichter löslich sind als die *o*-Verbindungen, undeutliche, gelblich gefärbte, bei 167° schmelzende Nadeln.

Eine Chlorbestimmung derselben gab folgende Werthe:

Berechnet für $C_9H_7O_2Cl$		Gefunden
Cl	19.45	19.20 pCt.

Ausser in heissem Wasser löst sich die Säure leicht in heissem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Petroläther.

¹⁾ *m*-Nitrozimmtsäure wurde nach Tiemann und Oppermann (diese Berichte XIII, 2060) durch vierstündiges Erhitzen von *m*-Nitrobenzaldehyd (10 Theile) mit Essigsäureanhydrid (14 Theile) und Natriumacetat (4 Theile) bereitet. Zur Reindarstellung der Säure genügt es, das Reactionsproduct in verdünnter, kochender Natronlauge zu lösen, von geringen Mengen ungelöster Substanz zu filtriren und das Filtrat mit Salzsäure zu fällen, und zwar heiss, damit der Niederschlag besser filtrirbar sei.

Die Darstellung der *m*-Amidozimmtsäure aus der *m*-Nitrosäure (diese Berichte XV, 2298) lässt sich noch vereinfachen, wenn man wie folgt verfährt: Die heisse, ammoniakalische Lösung von 1 Theil Nitrosäure wird in eine ammoniakübersättigte, heisse Lösung von 9 Theilen Eisenvitriol gegossen, und wenn die Umwandlung des Eisenoxyduls in -oxyd erfolgt ist, ohne zu filtriren, mit Salzsäure übersättigt und erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist; beim Erkalten derselben scheidet sich farbloses Amidozimmtsäurechlorhydrat aus, welches mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und auf Zusatz von Natriumacetat in die freie Amidosäure verwandelt wird.

Gabriel.

Sie kann durch etwa $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vollständig in

m-Chlorhydrozimmtsäure, $(3)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, übergeführt werden. Diese scheidet sich aus Petroläther in schneeweissen, leicht löslichen Blättchen ab, welche bei $77\text{--}78^\circ\text{C}$. schmelzen; da sie sich bezüglich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit von der *m*-Chlorzimmtsäure unterscheidet, so genüge auch hier eine Chlorbestimmung:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl 19.24	18.98 pCt.

m-Jodzimmtsäure, $(3)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$.

Schmilzt unter Zersetzung bei $181\text{--}182^\circ$, löst sich wenig in Wasser, leichter in Benzol, Petroläther und namentlich heissem Alkohol. Eine Jodbestimmung gab folgende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$	Gefunden
J 46.35	46.09 pCt.

Die durch halbstündige Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltene, wiederholt aus Wasser umkrystallisirte

m-Jodhydrozimmtsäure, $(3)\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$, lieferte bei der Verbrennung die folgenden Werthe:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{J}$	Gefunden
C 39.13	39.58 pCt.
H 3.26	3.48 „

Die Säure krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei $65\text{--}66^{01}$ schmelzen.

p-Chlorzimmtsäure, $(4)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}(1)$.

Gelblich, undeutlich krystallinisch, eine Eigenthümlichkeit, welche sämmtliche hier erwähnten Halogenzimmtsäuren von den Halogenhydrozimmtsäuren, die gut krystallisiren, unterscheidet.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl 19.45	19.13 pCt.

Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Aether, leicht in Alkohol. Schmelzpunkt $240\text{--}242^\circ$.

¹⁾ Die Säure schmilzt auffallend niedrig; nach Analogie mit anderen halogenhaltigen Verbindungen müsste ihr Schmelzpunkt oberhalb dem der Chlor- und dem der Bromhydrozimmtsäure liegen. Vermuthlich war ein sehr geringer Theil zu Hydrozimmtsäure reducirt worden, welche den Schmelzpunkt herabdrückte.

p-Chlorhydrozimmtsäure, (4) Cl . C₆H₄ . C₂H₄ . CO₂H(1).

Schmilzt bei 124°; löst sich, wie die übrigen Halogenzimmtsäuren, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ Cl		Gefunden
C	58.54	58.30 pCt.
H	4.88	4.79 »

p-Jodzimmtsäure, (4) J . C₆H₄ . C₂H₂ . CO₂H(1).

Zersetzt sich ohne vorangehende Schmelzung gegen 255°. Gelblich, undeutlich krystallinisch.

Berechnet für C ₉ H ₇ O ₂ J		Gefunden
J	46.35	46.49 pCt.

p-Jodhydrozimmtsäure, (4) J . C₆H₄ . C₂H₄ . CO₂H(1).

Krystallisiert aus Wasser in weissen Prismen, die bei 140—141° schmelzen.

Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ J		Gefunden
C	39.13	38.92 pCt.
H	3.26	3.54 »

Nachstehend geben wir eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Chlor-, Jod- und Zimmt-, resp. Hydrozimmtsäuren, unter Hinzufügung der entsprechenden Bromverbindungen, welche bereits früher¹⁾ beschrieben worden sind.

Zimmtsäure 133°.

	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Chlorzimmtsäure	200°	167°	240—242°
Bromzimmtsäure	211—213°	178—179°	251—253°
Jodzimmtsäure	212—214°	181—182°	bei 255° zersetzt

Hydrozimmtsäure 47°.

	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Chlorhydrozimmtsäure	96.5°	77—78°	124°
Bromhydrozimmtsäure	97—99°	75°	136°
Jodhydrozimmtsäure	102—103°	65—66°	140—141°

Im Anschluss hieran beschreiben wir einige Derivate der *p*-Amidozimmtsäure.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 2291.

p-Acetamidozimmtsäure, (4) $\text{NHCOCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ (1) wird erhalten, wenn man *p*-Amidozimmtsäure mit der etwa vierfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbe, krümelige Masse ab, welche nach dem Aufkochen mit Wasser* in langen, farblosen Nadeln oder Blättchen krystallisirt.

	Monacet- verbindung	Diacet- verbindung	Gefunden
N	6.83	5.67	6.96 pCt.

Die vorliegende Verbindung schmilzt zwischen 259—260°, ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast nicht in Aether, Benzol und Petroläther.

Nitriert man den Acetylkörper, indem man ihn in kleinen Portionen zu der fünffachen Menge rother, rauchender Salpetersäure setzt, so findet bei mittlerer Temperatur starke Kohlensäureentwicklung statt. Die salpetersaure Lösung giebt, auf Eis oder Schnee gegossen, eine hellgelbe Masse, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Die Analyse derselben zeigt, dass ein

Dinitroacetamidostyrol, $\left. \begin{array}{l} (1) \text{C}_6\text{H}_3 \\ (4) \text{NHCOCH}_3 \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2$,
vorliegt.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	47.81	47.34	— pCt.
H	3.59	3.62	— „
N	16.73	—	16.57 „

Der leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser, fast nicht in Aether lösliche Körper schmilzt bei 211—212°.

Da es in dem Plane der Arbeit lag, die Nitrogruppe nur einmal in den Kern einzuführen, so suchte man die Wirkung der Salpetersäure durch Abkühlung auf —12 bis —14° C. abzuschwächen; als nun die Acetverbindung eingetragen wurde, entwich nur wenig Kohlensäure. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen und die sich abscheidende, schwefelgelbe Masse abfiltrirt und mit Ammoniak versetzt. Der grössere Theil ging in Lösung; die geringe Menge des in Ammoniak unlöslichen Rückstandes, jedenfalls aus einem Mono- oder Dinitrostyrol bestehend, genügte nicht zur näheren Untersuchung. Aus dem ammoniakalischen Filtrat fällte Salzsäure einen gelben Körper, der trotz mehrfachen Lösens aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte; auch sein nicht ganz scharfer Schmelzpunkt (261—266°) deutet darauf hin, dass eine nicht völlig einheitliche Substanz vorlag.

Deshalb stimmte auch ihre Zusammensetzung mit der des gewünschten Körpers, der

Nitro-*p*-acetamidozimmtsäure

nur ungefähr überein.

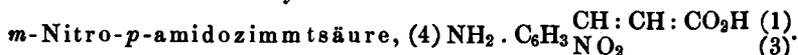
Ber. f. $C_{11}H_{10}N_2O_5$		Gefunden		
		I.	II.	
C	52.80	50.98	—	pCt.
H	4.00	4.17	—	»
N	11.20	—	11.20	»

Wird diese Verbindung mit wenig concentrirter Natronlauge übergossen, wobei sofort Rothfärbung eintritt, und die Verseifung durch Erwärmen vervollständigt, so scheiden sich beim Erkalten aus der dunkelrothen Lösung rothe, blättrige oder nadelförmige Krystalle ab, welche das leicht lösliche Natriumsalz der Mononitro-*p*-amidozimmtsäure sind. Diese selbst wird aus der heissen, wässrigen Lösung ihres Salzes durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als rothes Pulver erhalten, welches aus heissem Wasser in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 224.5° schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, so gut wie garnicht in Benzol und Petroläther lösen.

Eine Analyse lieferte folgende Werthe:

Ber. für $C_9H_8N_2O_4$		Gefunden		
		I.	II.	
C	51.92	51.71	—	pCt.
H	3.84	3.89	—	»
N	13.46	—	13.28	»

Um nachzuweisen, in welcher Stellung sich die Nitrogruppe zur Carboxylgruppe befindet, wurde der in Alkohol gelöste Körper nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Aethylnitrit gekocht; dadurch musste unter Eliminirung der Amidogruppe entweder *m*-Nitrozimmtsäure oder *o*-Nitrozimmtsäure erhalten werden. Es resultirte jedoch eine chlorhaltige Substanz, deren Chlorgehalt durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht entfernt werden konnte. Ersetzt man die Salzsäure durch Schwefelsäure, so entstehen dagegen gelblich gefärbte Nadeln, die genau den Schmelzpunkt der *m*-Nitrozimmtsäure (197°) zeigen. Die Nitrogruppe befindet sich also zur Carboxylgruppe in der *m*-Stellung, und die untersuchten Krystalle sind somit



m-p-Diamidozimmtsäure, $(3, 4) (\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} (1)$ wurde aus obiger Nitroamidozimmtsäure durch Eintragen in eine heisse Lösung von Zinnoxidul-Kali erhalten. Die anfänglich

rothe Färbung verschwindet nach wenigen Augenblicken, und es scheiden sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und nach dem Erkalten gelbe Körner ab, die das schwer lösliche Chlorhydrat der Diamidozimmtsäure sind. Aus der heissen, wässrigen Lösung der Kryställchen wurde durch Zusatz von Natriumacetat die freie Säure in braungelben Nadeln abgeschieden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	60.67	60.44	—	
H	5.62	5.77	—	>
N	15.73	—	15.50	>

Bei $167-168^{\circ}$ unter heftiger Gasentwicklung schmelzend, in heissem Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther.

Bromacetamidostyrol, $(4) NH \cdot COCH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot C_2H_5$ (1).

Eine erkaltete Lösung von *p*-Amidozimmtsäure in Eisessig wurde tropfenweise mit Brom versetzt. Die Farbe desselben verschwindet anfangs, während Kohlensäure auftritt. Als sich ein geringer Ueberschuss von Brom bemerkbar machte, wurde die Lösung mit kaltem Wasser versetzt, wodurch sich eine schleimige Masse ausschied. Die Ausbeute war sehr gering, da der grössere Theil in der essigsäuren Lösung blieb und beim Eindampfen derselben sich zu einer braunen, harzigen Masse zersetzte.

Der neu entstandene, in Ammoniak unlösliche Körper löst sich in Alkohol, Aether und Eisessig leicht und scheidet sich aus Wasser in verfilzten, bei 182.5° schmelzenden Nadeln ab.

Eine Brombestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{10}NOBr$	Gefunden
Br	33.33	32.73 pCt.

Zur Entfernung der Acetgruppe wurde das Bromacetamidostyrol in Salzsäure gelöst. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass von weiterer Untersuchung des Körpers Abstand genommen werden musste.