

Nadeln vom Schmelzpunkt  $166^{\circ}$  krystallisirt. Dieser Schmelzpunkt erscheint deswegen auffällig, weil die Phenylhydrazinverbindung des Cinnamenylvinylmethylketons höher schmilzt.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	86.17	85.21	—	
H	6.38	6.47	—	,
N	7.44	—	7.303	,

Die vorliegende Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Alkohol, ferner Benzol, Eisessig und Essigäther auf.

#### 466. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber Condensationsproducte von Orthonitrosimmtaldehyd mit Aceton.

(Eingegangen am 15. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Cinnamenylvinylmethylketon zu nitriren, in der Erwartung, dabei neben der Paranitroverbindung auch das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon zu erhalten, dessen Studium uns besonders interessirte. Wir haben unser Ziel jedoch auf diese Weise nicht erreicht, obgleich bei den zahlreichen Nitrirversuchen, die wir ausgeführt haben, die Bedingungen auf das mannichfachste variirt wurden. Mochten wir mit rauchender oder abgerauchter Salpetersäure, mit Schwefelsäure und Salpeter oder mit Salpetersäure und Eisessig bei niederer oder höherer Temperatur nitriren, so wurden stets nur harzige Producte erhalten, aus welchen sich krystallisirende Körper nicht isoliren liessen. Wir sahen uns deshalb veranlasst, unser Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen, und gingen dabei direct von einer Orthonitroverbindung, nämlich dem Orthonitrosimmtaldehyd, aus, dessen Fähigkeit, sich mit Acetaldehyd zu condensiren, der Eine<sup>1)</sup> von uns schon früher beobachtet hat, und der, wie wir im Laufe der folgenden Untersuchung constatirt haben, auch mit grosser Leichtigkeit im Stande ist, sich mit Aceton zu dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon unter Wasseraustritt zu vereinen.

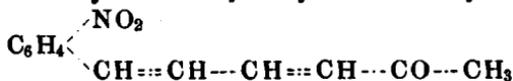
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2027.

### Condensation von Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton.

Unsere Versuche, den Orthonitrozimmtaldehyd mit Aceton in Gegenwart oder unter Ausschluss von Wasser mit Natronlauge zu condensiren, sind ohne Erfolg geblieben; erst als wir begannen, in verdünnter, alkoholischer Lösung zu arbeiten, erreichten wir unser Ziel, und zwar haben wir es zweckmässig gefunden, dabei folgende Bedingungen einzuhalten.

5 Theile Orthonitrozimmtaldehyd werden in 170 Theilen absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst, dann 30 Theile Wasser zugesetzt, und die Flüssigkeit so weit abgekühlt, bis die Ausscheidung des Nitrozimmtaldehyds eben beginnt. In diesem Momente giebt man zu der Flüssigkeit 10 Theile Aceton, welches durch die Bisulfitverbindung gereinigt sein muss. Hierdurch gehen die schon ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung, und man setzt nun tropfenweise so lange zweiprocentige Natronlauge hinzu, bis die zu Anfang stets verschwindende alkalische Reaction dauernd bestehen bleibt. Die ursprünglich kaum gefärbte Flüssigkeit bräunt sich hierbei stark, und schon wenn man beim Zusetzen des Alkalis sich dem Punkte nähert, bei welchem die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, trübt sich die Flüssigkeit plötzlich und es scheidet sich in Flocken ein grünlich gelber Körper aus. Man lässt nun 3—4 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol nach, worin er unlöslich ist. Die Verbindung ist das Orthodinitrodicinnamylvinylketon und wird später näher beschrieben werden. In dem Filtrat befindet sich ein anderes Condensationsproduct, nämlich das Orthonitrocinnamylvinylmethylketon.

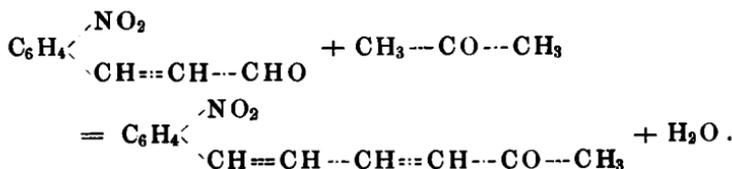
Orthonitrocinnamylvinylmethylketon  
(Orthonitrocinnamylacrylsäuremethylketon).



Um das Keton aus der alkoholischen Lösung abzuscheiden, verdünnt man dieselbe mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, wobei sich die Hauptmenge bald in krystallinischem Zustande ausscheidet, während die letzten Reste erst nach 24stündigem Stehen vollständig auskrystallisiren. Man sammelt nun den in feinen, verfilzten Nadeln ausgeschiedenen Körper auf einem Colirtuch, wäscht denselben mit etwas Wasser nach, trocknet auf einer porösen Platte und krystallisirt ihn mehrmals aus absolutem Alkohol, nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle, um. Man erhält die Verbindung dann in schwach gelben, breiten Nadeln, die bei 73.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse die für das Orthonitrocinnamylvinylmethylketon verlangten Werthe gaben.

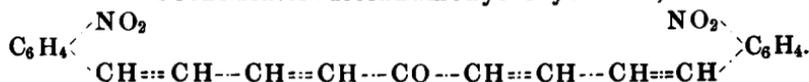
	Berechnet für $C_{19}H_{11}NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66.35	67.13	66.19	— pCt.
H	5.07	5.67	5.12	— »
N	6.45	—	—	6.24 »

Es ist dieses Keton also gemäss folgender Gleichung entstanden:



Das Orthonitrocinnamylvinylmethylketon wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe auf.

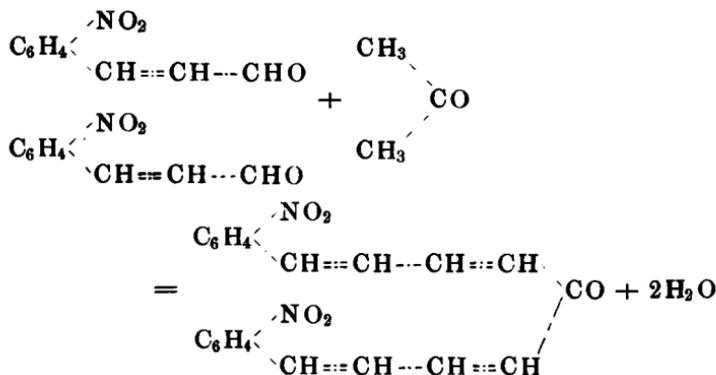
Orthodinitrodicinnamylvinylketon,



Dieses in jedem Benzolkern orthonitrirte Dicinnamylvinylketon, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, reinigt man unter Anwendung von Thierkohle durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Man erhält es dann in sehr kleinen, gelben Nadelchen, die bei 208.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat gaben:

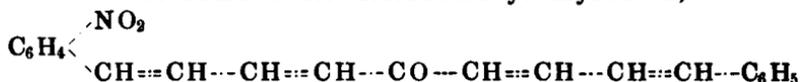
	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.02	66.91	— pCt.
H	4.25	4.01	— »
N	7.44	—	8.04 »

Es entsteht diese Verbindung also, indem zwei Moleküle Orthonitrozimmtaldehyd sich mit einem Molekül Aceton im Sinne folgender Gleichung condensiren:



Das Orthodinitrodicinnamenylvinylketon löst sich ausser in heissem Eisessig auch in Aceton und Chloroform leicht auf, weniger leicht in Benzol und nur spurenweise in Alkohol, Aether und Essigäther. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine intensiv violettrothe Farbe, die auf Wasserzusatz vergeht.

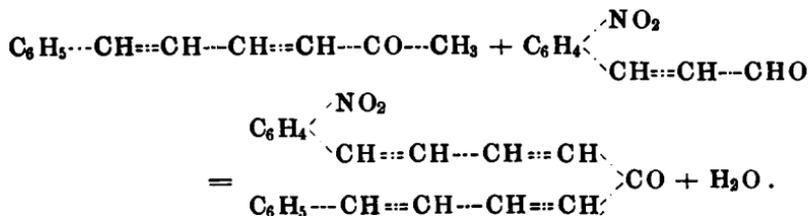
Orthomononitrodicinnamenylvinylketon,



In der vorhergehenden Abhandlung haben wir eine Methode angegeben, welche es erlaubt, aus dem Cinnamenylvinylmethylketon und Zimmtaldehyd das Dicinnamenylvinylketon herzustellen, dessen Dinitroverbindung wir soeben beschrieben haben. Es gelingt nun auch leicht, ein nur in einem Benzolkern in der Orthostellung nitrirtes Dicinnamenylvinylketon zu erhalten, und zwar dann, wenn man auf das Cinnamenylvinylmethylketon Orthonitrozimmtaldehyd einwirken lässt, wobei man folgende Bedingungen einhält. Man löst gleiche Theile Orthonitrozimmtaldehyd und Cinnamenylvinylmethylketon in der zwanzigfachen Menge Alkohol unter Erwärmen auf, lässt dann bis zur gerade beginnenden Krystallisation des Nitroaldehyds erkalten und giebt nun so lange zweiprocentige Natronlauge hinzu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Es scheidet sich dann bald das Condensationsproduct ab, das aus Aceton umkrystallisirt in prächtigen, durchscheinenden Krystallen von goldgelber Farbe erhalten wird, die bei 136.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferten:

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.13	76.53	— pCt.
H	5.13	5.65	— »
N	4.23	—	4.34 »

Dieses Keton entsteht also nach der folgenden Gleichung:



Das Monoorthonitrodicinnamenylvinylketon ist schwer in Alkohol und Aether, jedoch leicht in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es violettroth aufgelöst.

### Reduction des Orthonitrocinnamenvinylmethylketons.

Dem Studium der Reduction des Orthonitrocinnamenvinylmethylketons haben wir uns deshalb mit besonderem Interesse zugewandt, weil wir hofften, dabei zu einer Orthoamidoverbindung zu gelangen, welche es uns aufs Neue gestatten würde, die von v. Baeyer und Jackson <sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht auf ihre allgemeine Gültigkeit hin zu prüfen, dass nämlich ein Ringschluss bei Orthoamidokörpern nur durch Verbindung der Amidogruppe mit dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette, sobald dieses in Form eines Alkohols, Aldehyds, Ketons oder einer Säure vorkommt, leicht vor sich geht, dass aber diese Ringbildung zwischen der Amidogruppe und einem entfernteren Kohlenstoffatom nicht wahrscheinlich ist. Trotz aller Bemühungen scheiterten jedoch bis jetzt alle unsere Versuche, ein wohlcharakterisirtes Reductionsproduct des Orthonitrocinnamenvinylmethylketons zu isoliren. Wenn man das Keton in Eisessiglösung, welcher man zweckmässig ein wenig Alkohol zugiebt, mit Zinkstaub behandelt, so wird es allerdings reducirt, und nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Alkali lässt sich dieser mit Aether ein gelbbraunes Oel entziehen, welches nach dem Trocknen einen festen aber amorphen Körper vorstellt, der sich allen unseren Bemühungen zum Trotz nicht in krystallisirtem Zustand erhalten liess. Der Körper verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche aber sämmtlich so unerquickliche Eigenschaften besitzen, dass sie sich zur Reindarstellung des Reductionsproductes nicht eignen.

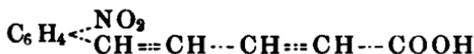
Wir haben sowohl den amorphen Körper, als auch dessen Platindoppelsalz, welches auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung desselben amorph ausfällt und sich beim Umkrystallisiren zersetzt, verschiedentlich analysirt und dabei ab und zu Werthe gefunden, die sich den von der Theorie für das Orthoamidocinnamenvinylmethylketon verlangten nähern. Wir sehen aber von der Mittheilung dieser analytischen Ergebnisse hier ab, da den erwähnten Verbindungen alle Kriterien chemisch reiner Körper abgehen; nichtsdestoweniger halten wir unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht für abgeschlossen und behalten uns weitere Mittheilungen darüber vor.

Inzwischen haben wir Versuche in Angriff genommen, die von v. Baeyer und Jackson aufgestellte Regel der Ringschliessung an einer Orthoamidoverbindung mit einer fünf Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu studiren, deren Reindarstellung sich keine erheblichen Schwierigkeiten in den Weg stellten. Hierbei gingen wir von dem Orthonitrocinnamenvinylmethylketon aus, welches in die Orthonitrocinnamenvinylacrylsäure übergeführt wurde, die nun bei der Reduction

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 123.

glatt in die Orthoamidocinnamenylacrylsäure überging, unseres Wissens die erste Orthoamidoverbindung mit einer normalen Seitenkette von fünf Kohlenstoffatomen, die man hat rein darstellen können.

Orthonitrocinnamenylacrylsäure,

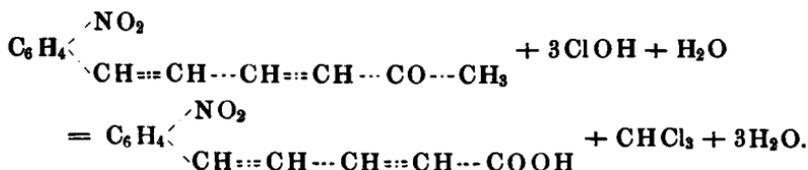


Diese Säure lässt sich genau so aus dem Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon darstellen, wie wir die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Cinnamenylacrylsäure aus dem Cinnamenylvinylmethylketon erhalten haben. Man trägt nämlich das Orthonitrocinnamenylvinylmethylketon in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von unterchlorigsaurem Natron ein, wobei das Keton schmilzt und beim Umschütteln unter Entweichen von Chloroformdämpfen vollständig in das Natronsalz der Orthonitrocinnamenylacrylsäure übergeführt wird. Sobald die Chloroformentwicklung aufgehört hat, kühlt man die Flüssigkeit so schnell als möglich ab, um die weitere Einwirkung der unterchlorigen Säure zu vermeiden. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natronsalz der Nitrocinnamenylacrylsäure aus dieser Lösung in goldgelben Blättchen aus. Das Salz wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen und durch schweflige Säure die Nitrosäure abgeschieden, welche in weissen Flocken in nahezu reinem Zustande ausfällt. Zur vollständigen Reinigung wird sie getrocknet und aus Alkohol, nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in verfilzten, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 217.5°, welche bei der Elementaranalyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	60.27	60.24	—	
H	4.10	4.20	—	
N	6.39	—	6.72	

Die Orthonitrocinnamenylacrylsäure ist ausser in heissem Alkohol auch in Eisessig leicht, jedoch schwer in Aether löslich. In Wasser ist sie ganz unlöslich. Ihre Salze sind intensiv gelb gefärbt.

Ihre Bildung wird durch folgende Formel erläutert:



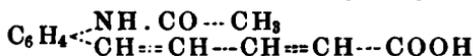


Zusatz von Wasser leicht in Lösung und werden nun beim wiederholten Eindunsten vollständig zersetzt. Zweckmässig ist es, die auskrystallisirte Säure abzufiltriren, bevor die Abscheidung des schwefelsauren Ammoniums beginnt. Der Rückstand der zur Trockne verdampften Mutterlange besteht dann der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Ammonium, enthält jedoch auch noch wenig freie Amidosäure, welche, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich leicht gewinnen lässt. Zur Reinigung wird die Orthoamidocinnamethylacrylsäure entweder aus heissem Wasser oder aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen, gelben Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 176.5° schmelzen und bei der Elementaranalyse folgendes Resultat lieferten:

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	I.	II.
C	69.84	69.92	— pCt.
H	5.82	5.92	— »
N	7.40	—	7.79 »

Die Orthoamidocinnamethylacrylsäure ist leicht löslich in Alkohol Aether, Chloroform und Eisessig, schwerer in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Aether fluorescirt stark grün. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Die Salze mit Mineralsäuren sind ungefärbt, das chlorwasserstoffsäure Salz ist leicht, das schwefelsaure Salz schwer löslich in Wasser. Die Salze mit Basen sind alle intensiv gelb gefärbt und die mit Alkalien sehr leicht in Wasser löslich.

#### Acetylorthoamidocinnamethylacrylsäure,



Die Acetylorthoamidocinnamethylacrylsäure wird durch zwei-stündiges Kochen der freien Amidosäure mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss erhalten. Um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, fügt man Alkohol hinzu, kocht die Flüssigkeit auf und dunstet auf dem Wasserbade ein. Die braune Masse, welche hierbei zurückbleibt, wird in erwärmter Sodalösung aufgenommen, die Lösung filtrirt und nun durch Salzsäure die Acetylorthoamidocinnamethylacrylsäure abgeschieden, welche hierbei in weissen Flocken ausfällt; man saugt sie ab, trocknet sie und krystallisirt aus absolutem Alkohol nach der vorhergehenden Behandlung mit Thierkohle um, wobei die Säure in weissen, rosettenartig zusammengestellten, kleinen Tafeln erhalten wird, die unter Zersetzung bei 253° schmelzen. Bei dieser Zersetzung destillirt aus der geschmolzenen Masse in hellen Tropfen Essigsäure und es hinterbleibt ein amorpher, fester Körper, dessen Reindarstellung

uns noch nicht gelungen ist, und mit der wir uns, sobald wir im Besitze neuer Mengen der acetylrten Verbindung sein werden, zu beschäftigen vorhaben.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_3$	Gefunden
C 67.53	67.48 pCt.
H 5.63	5.99 »

Da es uns beim Erhitzen der acetylrten Orthoamidocinnamensäure zum Schmelzen nicht gelungen war, zu constatiren, ob sich hierbei wie beim Schmelzen der Acetylorthoamidocinnamensäure<sup>1)</sup> ein Körper vom Typus des Carbostyrils bildet, so haben wir mit der geringen Menge uns noch zu Gebote stehender Orthoamidocinnamensäure einige Versuche begonnen, um nach vollständiger Reduction der Seitenkette die Möglichkeit der Ringschliessung zu studiren. Zu dem Zweck wurde die Amidosäure mit dem fünfzehnfachen Gewicht bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140° während 6 Stunden erhitzt. Der erkaltete Inhalt desselben wurde in Wasser gegossen und darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein starker Geruch nach Chinolin bemerkbar machte. Beim Destilliren der Flüssigkeit ging mit den Wasserdämpfen in der That ein Oel über, welches dem Destillat mit Aether entzogen wurde und beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb. Wir haben dasselbe in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus mit Platinchlorid ein in gelben Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten, welches bei der Krystallwasser- und Platinbestimmung annähernd die für das Chinolinplatinchlorid verlangten Werthe giebt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$	
H <sub>2</sub> O 5.09	4.66 pCt.
Pt 29.4	29.0 »

Da dieser Versuch jedoch nur mit einer geringen Menge Material ausgeführt wurde, so soll derselbe wiederholt werden, und wollen wir dabei auch unser Augenmerk auf einige andere Producte richten, welche bei dieser Reaction entstehen, und die wir bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 115.