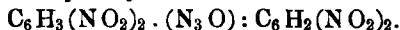


Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 29.4	29.4 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.9	32.8 pCt.

## 2. Tetranitro-phenylazoximidobenzol der Formel



Diese Verbindung wurde gewonnen durch Nitration von Nitro-nitroso- und Dinitro-nitrosoazobenzol in gedachter Weise.

Die durch Wasser aus der sauren Lösung ausgefällte Masse ist satt eigelb gefärbt und unterscheidet sich dadurch sofort sichtlich von der Ausfällung der vorigen Verbindung. Das Tetranitro-phenylazoximidobenzol ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Aceton, aus dem es beim Verdunsten des Lösungsmittels in dünnen, wohlausgebildeten Krystallen abgeschieden wird. Eisessig nimmt diesen Körper beim Kochen in grösserer Menge auf und beim langsamen Erkalten der Lösung werden alsdann kleinere, gut ausgebildete, messbare Krystalle oder auch grössere, gelbe Prismen erhalten. Aus Benzol- und Toluollösungen krystallisirt auch diese Verbindung mit 2 Molekülen der Kohlenwasserstoffe. Alle Lösungen des Tetranitro-phenylazoximidobenzols haben eine satte gelbe Farbe. Der Zersetzungspunkt des Körpers liegt bei  $192^{\circ}$ .

Beim Analysiren der Benzol- und Toluolverbindung wurden folgende Daten erhalten:

Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_6H_6$	Gefunden
Benzol 28.52	28.44 pCt.
Ber. auf $C_{12}H_5N_7O_8, 2C_7H_8$	Gefunden
Toluol 32.0	32.0 pCt.

Freiburg i/B., den 9. August 1892.

## 395. C. Nissen: Ueber $\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäure (Phenylpropioisäuredichlorid).

(Eingegangen am 11. August.)

Diese Säure haben bereits Roser und Haseloff<sup>1)</sup> zur Darstellung von Dichlorindon, aber offenbar nur als sehr unreines Zwischenproduct benutzt, da sie dieselbe als ein sehr stechend riechendes, langsam festwerdendes Oel bezeichnen. Ich stellte die Säure in gleicher Weise wie die Genannten durch Einleiten von Chlor in eine kaltgehaltene Lösung von Phenylpropioisäure in Chloroform dar. Das Einleiten, während dessen auch etwas Salzsäure bemerkbar wird,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 247, 146.

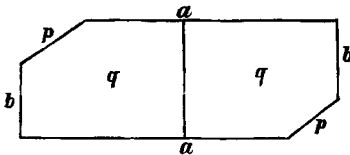
unterbricht man, sobald keine Chlorabsorption mehr stattfindet. Das bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung nun hinterbleibende Product zeigt ganz die von Roser und Haseloff angegebenen Eigenschaften, die aber nur der unreinen Substanz zukommen. Saugt man die halb breiige Substanz dagegen auf Porzellan ab, so lässt sich der auf diesem zurückbleibende feste Theil durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin leicht in hübschen Blättchen krystallisirt erhalten, die nur ganz schwach riechen und einen constanten Schmelzpunkt von  $120-121^{\circ}$  zeigen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Petroläther und in kaltem Wasser. Sodalösung löst sie, wenn die Säure ganz rein ist, farblos, ist die letztere nicht ganz rein, so wird die alkalische Lösung beim Kochen oder selbst längerem Stehen schön purpurroth.

Die  $\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$   
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$ , gab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$
Cl	32.86	32.72 pCt.

Eine zweite stereoisomere Säure, wie sie Roser und Haseloff bei der Addition von Brom an Phenylpropionsäure<sup>1)</sup> nachgewiesen haben,

<sup>1)</sup> Bei einer Wiederholung dieser Arbeit erhielt ich die  $\beta$ -Dibromzimmtsäure von Roser und Haseloff (l. c. S. 139) in hübschen gelben Prismen, welche der Assistent der Technischen Hochschule, Hr. Dr. W. Müller, für mich zu messen die Güte hatte. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:



(Projection auf die Endigung.)

Die Krystalle gehören dem rhombischen System an.

Axenverhältniss:

$$a : b : c$$

$$= 0.9573 : 1 : 0.5244.$$

Die Krystalle stellen die Combination dar:

$$a = \infty \bar{P} \infty (100)$$

$$b = \infty \bar{P} \infty (010)$$

$$p = \infty \bar{P} (110)$$

$$q = \bar{P} \infty (011).$$

Die Winkelmessung ergab:

$$a : b = 90^{\circ}$$

$$a : p = 136^{\circ} 15'$$

$$b : p = 133^{\circ} 45'$$

$$p : p = 92^{\circ} 30' \text{ (berechnet)}$$

$$q : q = 124^{\circ} 40'$$

$$a : q = 90^{\circ}$$

$$b : q = 117^{\circ} 40'.$$

Die Auslöschung auf  $\infty \bar{P} \infty$  ist parallel den verticalen Prismenkanten.

konnte bei der Dichlorzimmtsäure nicht aufgefunden werden, obwohl ich sie anfangs in der öligen Mutterlauge vermuthete. Wurde diese aber dem Porzellan durch Aether entzogen, mit Sodalösung aus dem Aether ausgeschüttelt, und aus der Sodalösung durch Zusatz von Säure wieder freigemacht und ausgeäthert, so hinterblieb sie wieder als theilweise erstarrtes Oel, aus welchem wieder wie oben krystallisirte Säure gewonnen werden konnte. Nach mehrmaliger Erneuerung dieser Aufarbeitung blieb zwar wieder schliesslich ein Oel in nicht sehr bedeutender Menge zurück, das aber weder in Sodalösung vollständig löslich war, noch auch den Chlorgehalt einer Dichlorzimmtsäure besass.

$\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsaures Ammon,  $C_6H_5 \cdot CCl = C \cdot Cl \cdot CO_2NH_4$ . Dasselbe bildet sich beim Lösen der Säure in wenig wässrigem Ammon, und scheidet sich beim Verdunsten im Luftpumpen-exsiccator in langen Nadeln aus.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Cl_2NO_2$
N	30.31	30.34 pCt.

Die Lösung des Salzes fällt Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalze nicht. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag.

$\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsaures Silber,  $C_6H_5 \cdot CCl = CCl \cdot CO_2Ag$ , fällt aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalses durch Silbernitrat als weisse Nadeln, die in siedendem Wasser löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5AgCl_2O_2$
Ag	33.30	33.33 pCt.

$\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäuremethylester,  $C_6H_5C(Cl) = C(Cl) \cdot CO_2CH_3$ . Durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der  $\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8Cl_2O_2$
Cl	30.79	30.74 pCt.

Bei der Resubstitution der  $\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäure, welcher ihrer Entstehungsweise nach die sterische Formel 
$$C_6H_5 - \overset{\cdot\cdot}{C} - Cl$$
 
$$CO_2H - \overset{\cdot\cdot}{C} - Cl$$
 besitzen sollte, hoffte ich in ähnlicher Weise zur Allozimmtsäure zu gelangen, wie Liebermann und Scholz<sup>1)</sup> vom Phenylpropionsäurehydrobromid aus.

Bei dem deshalb vorgenommenen Kochen der  $\alpha, \beta$ -Dichlorzimmtsäure mit Alkohol und Zink erwies sich aber das Chlor als so fest gebunden, dass die Behandlung mit Zink und Alkohol mehrmals hintereinander mit der inzwischen wiedergewonnenen Säure ausgeführt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 950.

werden musste. Im Ganzen musste so 20 Stunden mit Zink und Alkohol gekocht werden<sup>1)</sup>).

Die schliesslich so gewonnene Säure erwies sich fast vollständig als Zimmtsäure, Allozimmtsäure war daneben nicht mehr sicher nachzuweisen. Ein Schluss lässt sich aus diesem Versuch aber deshalb nicht ziehen, weil sehr wohl erstgebildete Allozimmtsäure bei dem langen Kochen mit Zink und Alkohol in Zimmtsäure übergegangen sein kann.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

### 396. A. Holt: Zur Stereochemie der Erukasäure und Brassidinsäure (III).

(Eingegangen am 11. August.)

Da die Brom- und Jodadditionsproducte der Behenolsäure mit Natriumamalgam Behenolsäure regeneriren<sup>2)</sup>, und sich somit als Derivate der Brassidinsäure zu erkennen geben, war es interessant, auch die bisher unbekanntenen Chloradditionsproducte der Behenolsäure der gleichen Reaction zu unterwerfen.

#### Chloradditionsproducte der Behenolsäure.

Leitet man in eine gut durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung der Behenolsäure in Chloroform einen langsamen Chlorstrom ein, so wird annähernd ein Molekül Chlor glatt, und ohne bedeutendere Salzsäureentwicklung absorbiert. Nach dem Abblasen des Chlors und Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt ein dickflüssiges, schwach gelbliches Oel, welches der Analyse zufolge als Behenolsäuredichlorid (Dichlorbrassidinsäure)  $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$  angesehen wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Cl_2O_2$
Cl	16.98	17.44 pCt.

Die Einwirkung von Natriumamalgam zeigte indessen, dass ein Gemenge vorlag, denn es konnte neben wenig Behenolsäure nur ein

<sup>1)</sup> Der gleichen Schwierigkeit begegnet man auch bei der in derselben Weise vorgenommenen Resubstitution des Jods in der  $\alpha, \beta$ -Dijodzimmtsäure (Phenylpropionsäuredijodid, diese Berichte XXIV, 4112). Beim Kochen mit Alkohol und Zink scheidet sich hier z. Th. auch freies Jod ohne Ersatz ab. Zum Schluss erhielt ich statt der erwarteten Allozimmtsäure ein Säuregemisch, das wesentlich aus Zimmtsäure und Phenylpropionsäure bestand.

Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 963 Anmerk.