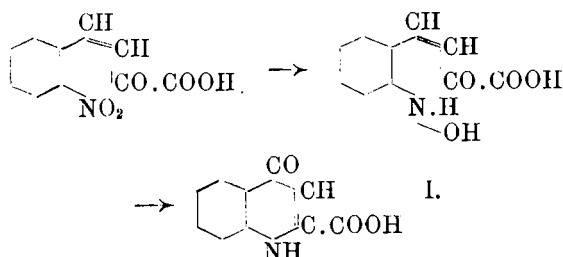


302. **Gustav Heller: Über Reduktion und Derivate
der *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure.**

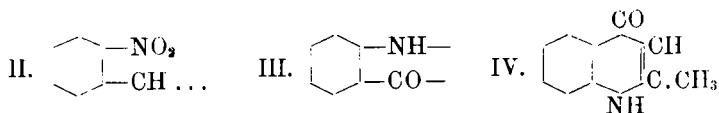
(Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann in Leipzig.)

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

Die Reduktion der *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure lieferte ein durchsichtiges Resultat lediglich bei der Anwendung von Eisenvitriol und Ammoniak, welches wegen der leichten Umwandlung in Indigo mit entsprechender Vorsicht zugegeben wurde. Dabei konnte dann erreicht werden, daß sämtlicher Kohlenstoff im Molekül verblieb. Die Reaktion verläuft in folgender Art:



Es wird also in der ersten Phase der Reaktion die Nitrogruppe zur Hydroxylaminverbindung reduziert, und dann findet Ringschluß unter gleichzeitiger Sauerstoff-Wanderung statt. Diesen Vorgang näher zu verfolgen, ist bisher nicht gelungen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß ihm die Tendenz zugrunde liegt, nach der Verbindungen mit der Gruppierung II oder auch unvollständig reduzierte Substanzen dieser



Art in solche von der Formel III übergehen — eine Tatsache, welche von G. Heller und A. Sourlis¹⁾ zum ersten Male beim γ -Keto-hydrochinaldin (IV) als auch für den Sechsering geltend nachgewiesen wurde²⁾; sie haben ferner diese Verbindung in die zugehörige Carbonsäure übergeführt, deren Formel keinem Zweifel unterliegt. Mit dieser γ -Keto-hydrochinaldin- α -carbonsäure ist nun die vor-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2692 [1908].

²⁾ Weiteres über diese Umlagerungen siehe Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 154; diese Berichte **41**, 2695 [1908]. Eingehender wird der Gegenstand in einer demnächst in den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften erscheinenden Abhandlung erörtert werden.

läßt. Nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak wird noch zwei Stunden geschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann abgesogen, auf ein kleines Volumen eingedampft und angesäuert; die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroin umkrystallisiert und schmelzen bei 167°. Durch ihre Eigenschaften und den direkten Vergleich erwiesen sie sich als γ -Keto-hydrochinaldin- α -carbonsäure (Formel I).

0.1084 g Sbst.: 7.0 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.5.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäureäthylester.

Der Ester wird durch Erhitzen der Säure mit der vierfachen Menge absoluten Alkohols und ebensoviel alkoholischer Salzsäure erhalten. Nach dem Konzentrieren der Lösung krystallisiert die Verbindung und wird aus absolutem Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 71° erhalten.

0.2266 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8

In den gebräuchlichen Solvenzien, einschließlich Ligroin, ist die Substanz leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol; sie verhält sich gegen Reduktionsmittel ziemlich indifferent.

cis-o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-phenylhydrazid.

Die Säure wird in Alkohol gelöst, Phenylhydrazin zugegeben und unter Eiskühlung stehen gelassen, worauf sich die Verbindung nach kurzer Zeit abscheidet. Sie ist schwer löslich in Äther, sehr leicht in Aceton, mäßig schwer in warmem Chloroform und krystallisiert aus Aceton auf Zusatz von Petroläther in schwach gelben, feinen Nadelbüscheln. Beim Erhitzen beginnt die Substanz gegen 100° sich gelb zu färben, wobei sie sich umlagert, und zeigt dann den Schmelzpunkt des Isomeren. Sie gibt die Bülow'sche Hydrazid-Reaktion. Auch durch Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure erfolgt die Bildung der *trans*-Form.

0.1133 g Sbst.: 13.1 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N_2$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.29.

Charakteristisch ist die leichte und glatte Indigo-Bildung, die sehr rasch erfolgt, wenn die Substanz in feiner Suspension mit alkalisiertem Wasser in Berührung ist; eine Lösung tritt dabei nicht ein, sondern direkte Blaufärbung. Das abgespaltene Phenylhydrazin läßt sich im Filtrat durch Fehlingsche Lösung nachweisen. Beim Aufbewahren im Dunkeln hat der Körper schon nach wenigen Tagen die Fähigkeit zur Farbstoffbildung verloren und ist gelb geworden. Im Exsiccator war die Substanz länger haltbar.

trans-*o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-phenylhydrazid.

Die Verbindung wird außer durch Umlagerung des Isomeren direkt erhalten, wenn man 1 g *o*-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure in 50-prozentiger Essigsäure löst und heiß mit Phenylhydrazin versetzt; das Kondensationsprodukt scheidet sich alsbald ab und krystallisiert aus Essigsäure in gelben Nadeln, sowie auch aus Alkohol. In Aceton löst sich die Verbindung schwerer als die *cis*-Form, und diese Lösung ist fast farblos; durch Ligroin werden daraus nur schwach gefärbte Nadelbüschel abgeschieden, die aber chemisch nicht verändert sind. Der Schmelzpunkt ist 222° unter Zersetzung,

0.1484 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1190 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₆H₁₃O₄N₃. Ber. C 61.70, H 4.2, N 13.50.

Gef. » 61.41, 61.84, » 4.4, 4.3, » 13.55, 13.6.

Die Verbindung löst sich weder in Alkali noch in Säuren und gibt die Bülow'sche Reaktion. Durch alkoholisches Alkali findet Verseifung statt, aber zugleich tiefer greifende Veränderung der Säure.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäureester-phenylhydrazon.

1 g Substanz wurden in der 15—20-fachen Menge Alkohol gelöst und 0.5 g Phenylhydrazin in Essigsäure hinzugegeben. Es scheiden sich rote Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 143° zeigen und durchgängig leicht löslich sind.

0.1074 g Sbst.: 11.7 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₈H₁₇O₄N₃. Ber. N 12.4. Gef. N 12.46.

0.1712 g Sbst. in 51.7 g Äthylenbromid gaben eine Depression von 0.098°.

Mol.-Gew. Ber. 339. Gef. 307.

Die Verbindung gibt keine Bülow'sche Hydrazidreaktion, löst sich weder in Alkalien noch in Säuren und zersetzt sich beim längeren Kochen mit diesen Reagenzien.

o-Nitro-cinnamoyl-ameisensäure-oxim.

3 g Säure wurden in 50-prozentiger Essigsäure gelöst und eine Lösung von 1.7 g Hydroxylaminchlorhydrat, welche mit Natriumacetat versetzt war, hinzugegeben. Nach einhalbstündigem Erwärmen schieden sich flache, farblose Nadeln ab, die Krystallwasser enthielten. Sie beginnen bei 110° zu sintern und geben erst gegen 134° ihr Krystallwasser vollständig ab, wobei die Substanz wieder fest wird und dann gegen 157° nochmals schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Lösungsmittel geht sie leicht wieder in die Hydrat-Form über. Aus trockenem Essigeste unter Zusatz von Chloroform oder aus absolutem Äther und Ligroin krystallisiert sie wasserfrei und zeigt dann nur den höheren Schmelzpunkt. Dagegen wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur das Krystallwasser auch bei mehrtägigem Stehen nicht vollständig entfernt. Die analysierte Verbindung war wasserfrei.

0.1312 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.0818 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 746 mm).

C₁₀H₈O₅N₂. Ber. C 50.5, H 3.4, N 11.9.

Gef. » 50.3, » 4.0, » 12.0.

Die Verbindung gibt auch beim Erwärmen mit Alkali keinen Indigo und wird durch Salzsäure beim Kochen nur sehr unvollständig gespalten.

303. F. Raschig: Herstellung von wasserfreiem Hydrazin.

(Eingegangen am 15. Juni 1910.)

Entgegen den bisher in der Literatur enthaltenen Angaben läßt sich Hydrazinhydrat leicht durch gewöhnliches Ätznatron vollständig von seinem Wassergehalt befreien und in Hydrazin überführen. Man bringt zu dem Behuf in einen Fraktionierkolben mit langem Abflußrohr 100 g käufliches Hydrazinhydrat, fügt 100 g gewöhnliches Ätznatron, in Stücke von Erbsengröße zerschlagen, hinzu, verschließt den Kolben mit einem Korkstopfen, den man zum Schutz vor den Hydrazindämpfen mit Stanniol umwickelt hat und heizt nun in einem Ölbad langsam an. Dabei richtet man sich so ein, daß erst nach 2 Stunden die Temperatur des Ölbad es beim Siedepunkt des Hydrazins, 113°, angekommen ist. In dieser Zeit löst sich das Natron vollständig auf; und nun erwärmt man weiter bis zu einer Außentemperatur von 150°. Dabei destilliert absolut wasserfreies Hydrazin als ölige, an der Luft ziemlich stark rauchende Flüssigkeit über, und zwar in einer Menge von etwas über 60 g, also in fast theoretischer Ausbeute.

Es wird in einer trocknen Glasstopfenflasche aufgefangen und hält sich darin sehr gut. Auch nach längerem Aufbewahren ist ein Festbrennen des Glasstopfens nicht beobachtet worden.

Bei diesem Verfahren hat man nur darauf zu sehen, daß zur Zeit, wo die Destillation beginnt, alles Natron gelöst ist, und daß die Dämpfe nicht mit organischen Substanzen, Kork oder Kautschuk in Berührung kommen. Daher kann man nicht gut einen Kühler an den Destillierkolben anschließen, sondern muß das Ablaufrohr des Kolbens so lang wählen und so langsam destillieren, daß dieses Rohr bei Luftkühlung zum Niederschlagen der Dämpfe ausreicht.

Vor dem Einatmen der Dämpfe soll man sich nach Möglichkeit hüten; es sind mehrfach unangenehme Folgen, Benommensein und Schwindelanfälle, darauf beobachtet worden.

Ludwigshafen a. Rh., den 14. Juni 1910.