

429. Theodor Posner und Karl Rohde: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.
VIII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit wurden wir durch eine von anderer Seite gemachte Veröffentlichung¹⁾ gezwungen, über einige Resultate unserer Untersuchung über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen eine vorläufige Mitteilung²⁾ zu machen, deren Inhalt nunmehr vervollständigt werden soll.

Wie wir damals schon mitteilten, und wie auch Riedel und Schulz fanden, addiert der Ester der *Cinnamenyl-acrylsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CII \cdot COO \text{ Alk}$, in der Kälte 3 Moleküle Hydroxylamin, indem gleichzeitig der esterbildende Alkohol abgespalten wird. Da der entstehende Körper vollkommen analog dem von dem einen von uns früher³⁾ als β -Hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxamoxim-hydrat erwiesenen Körper ist, und da sich alle von Riedel und Schulz gegen eine derartige Auffassung vorgebrachten Einwände als nicht stichhaltig erwiesen haben, fassen wir das Produkt als β -Hydroxylamino- β -cinnamenylpropionsäure-hydroxamoxim-hydrat auf.

Riedel und Schulz geben an, aus dieser Verbindung beim Erwärmen mit Methylalkohol oder beim Behandeln mit Ammoniak die entsprechende β -Hydroxylamino-hydroxamsäure erhalten zu haben. Wir haben diese Versuche genau unter den in den Originalabhandlungen⁴⁾ beschriebenen Bedingungen mehrfach wiederholt, konnten aber niemals etwas anderes als *Cinnamenylacryl-hydroxamsäure* gewinnen.

Daß das Hydroxamoxim-hydrat entgegen den Angaben von Riedel und Schulz glatt in β -Amino- β -cinnamenylpropionsäure überführbar ist, haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung schon erwähnt. Ebenso ist dort schon durch den oxydativen Abbau der *Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure* der Beweis für die β -Stellung der Aminogruppe im wesentlichen erbracht worden. Hierzu⁵⁾ ist nur noch nachzutragen, daß es inzwischen auch gelungen ist, das zweite Spaltungsprodukt

¹⁾ Riedel und Schulz, Ann. d. Chem. **367**, 14 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 2785 [1909].

³⁾ Posner, diese Berichte **40**, 218 [1907].

⁴⁾ E. Schulz, Diss., Halle 1908 und Ann. d. Chem. **367**, 34 [1909].

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 2794 [1909].

als die erwartete *Benzoyl-asparaginsäure* zu identifizieren und so den Beweis zu vervollständigen.

Von Interesse ist ferner, daß sowohl die *Benzoylamino-cinnameryl-propionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot Bz) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, als auch ihr Methylester allen Versuchen trotzten, an die noch vorhandene Doppelbindung Hydroxylamin oder Brom anzulagern. Namentlich auffallend ist die Unfähigkeit dieser Doppelbindung, Brom zu addieren. Die Trägheit gegen Hydroxylamin scheint dagegen allen einfachen Äthylen-doppelbindungen eigen zu sein. Wie später noch ausführlicher in anderen Arbeiten gezeigt werden soll, scheint die C:C-Doppelbindung erst dann für Hydroxylamin aufnahmefähig zu werden, wenn sie mit einer anderen Doppelbindung bestimmter Art konjugiert ist, d. h. wenn sie gewissen anderen ungesättigten Gruppen (CO, NO₂ usw.) benachbart steht.

Daß entgegen der Behauptung von Riedel und Schulz auch die freie *Cinnameryl-acrylsäure* mit Hydroxylamin reagiert, ist schon in unserer vorläufigen Mitteilung gesagt worden; ebenso, daß diese Reaktion nur sehr träge verläuft. Während die Überführung der freien Zimtsäure in Aminohydrozimtsäure in etwa 5 Stunden vor sich gegangen ist, braucht die analoge Reaktion hier etwa 240-stündiges Kochen. Der Ersatz der C_6H_5 -Gruppe durch die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH:CH$ hat also die Reaktionsfähigkeit der benachbarten C:C-Gruppe bzw. des benachbarten Systems C:C:C:O stark herabgedrückt. Ein ausführliches Eingehen auf diese theoretischen Fragen soll einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden größeren Arbeit vorbehalten bleiben.

Um eine Anschauung zu bekommen, in welcher Weise der Bau des Moleküls die Additionsfähigkeit gegen Hydroxylamin beeinflusst, haben wir dann noch außer der *Cinnameryl-acrylsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, drei analog gebaute Säuren, nämlich

Sorbinsäure, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$,

Piperinsäure, $CH_2 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{matrix} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, und

α-Phenyl-cinnameryl-acrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$,

und deren Ester in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Alle drei Säuren und ihre Ester reagieren mit Hydroxylamin, so daß auch die in Bezug auf die Sorbinsäure von Riedel und Schulz gemachten Beobachtungen nicht zutreffen. Immerbin zeigen die hier untersuchten vier analogen Säuren recht erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin.

Die *Sorbinsäure* scheint etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit zu besitzen, wie die *Cinnameryl-acrylsäure*, d. h. der Methylester addiert schon in der Kälte Hydroxylamin, während beim Kochen Ester und freie Säure allmählich die betreffende *Amino-hydrosorbinsäure* liefern. Der Austausch von C_6H_5 gegen CH_3 hat also keine besonders auffälligen Wirkungen. Dies stimmt überein mit den später zu veröfentlichenden Erfahrungen, die beim Vergleich der Zimtsäure mit der Acrylsäure gemacht worden sind. Dagegen zeigt die *Piperinsäure* der *Cinnamerylacrylsäure* gegenüber eine deutliche Herabminderung der Reaktionsfähigkeit.

In der Kälte konnte der Piperinsäureester seiner Unlöslichkeit wegen nicht untersucht werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 20 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden, und noch nach 50-stündigem Kochen waren beträchtliche Estermengen unverändert; bei der freien Säure war noch nach 240-stündigem Kochen ein großer Teil unverändert, während bei der *Cinnamerylacrylsäure* der Ester schon nach 3 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure zeigte und nach 30-stündigem Kochen vollkommen verbraucht war, und von der freien Säure nach 240 Stunden nichts mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Methylenedioxy-Substitution im Phenylrest beeinflußt also die benachbarte Doppelbindung im ungünstigen Sinne. Auch dies stimmt mit den allgemeinen Erfahrungen überein, die der eine von uns über kernsubstituierte Zimtsäuren demnächst veröffentlichen wird.

Dasselbe gilt bezüglich der *α -Phenyl-cinnamerylacrylsäure*, die, wie alle untersuchten α -alkylierten ungesättigten Säuren, eine sehr stark herabgeminderte Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin zeigt.

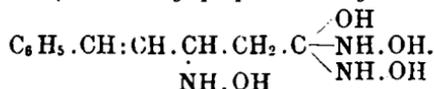
Hier konnte in der Kälte gar keine Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methylester erzielt werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 70-stündigem Kochen deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden. Die freie Säure hatte auch nach 240-stündigem Kochen nur ziemlich wenig Aminosäure gebildet.

Schließlich wurden noch einige Versuche mit der *Cinnamylidenmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$, und deren Ester angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind jedoch noch unbestimmt und sollen nur kurz erwäht werden. Die freie Säure reagiert beim Kochen unter Abspaltung einer Carboxylgruppe, d. h. sie liefert dieselbe Aminosäure, die wir schon aus der *Cinnamerylacrylsäure* erhielten. Der Methylester addiert in der Kälte Hydroxylamin unter Bildung eines stickstoffreichen Produktes, dessen Zusammensetzung nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden konnte, das aber seinen Eigenschaften nach ein Hydroxamoxim-hydrat sein dürfte und offenbar vier Hydroxylaminreste enthält. Das aus dem Ester in der Hitze entstehende Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Experimenteller Teil.

I. Cinnamenyl-acrylsäure. Die experimentellen Daten über das Verhalten dieser Säure sind schon fast vollständig in unserer vorläufigen Mitteilung gegeben worden und sind nur noch durch folgende kurze Notizen zu ergänzen. Läßt man eine Lösung von 4 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4 g destilliertem Hydroxylamin in 70 ccm Methylalkohol 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und dunstet dann im Vakuum ohne Erwärmen ein, so erhält man ein Produkt, das zur Reinigung von unverändertem Ester mehrmals mit kleinen Mengen kalten Methylalkohols verrieben und abgesaugt und schließlich noch mit Äther gewaschen wird. Das rötliche, krystallinische Produkt schmilzt bei 120° unter lebhafter Zersetzung. Es liefert seiner großen Zersetzlichkeit wegen keine gut stimmenden Analysen, hat aber, wie auch Riedel und Schulz annehmen, zweifellos die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}O_4N_3$. Es ist unserer Auffassung nach

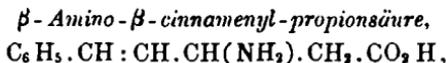
β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionsäure-hydroxamoxim-hydrat,



0,1888 g Sbst.: 25,3 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{11}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 16,5. Gef. N 15,0.

Kocht man 0,4 g dieser Verbindung längere Zeit mit 5 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich ist und bei 232° schmilzt. Hiernach sowie nach der Analyse liegt die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene



vor.

0,0464 g Sbst.: 3,1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7,3. Gef. N 7,6.

Dieselbe Aminosäure entsteht übrigens auch in geringer Menge, wenn man Cinnamenyl-acrylsäuremethylester mit alkoholischer Hydroxylaminlösung mehrere Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Riedel und Schulz geben an, daß das erste Zersetzungsprodukt des Hydroxamoxim-hydrates die *β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionhydroxamsäure* von besonderer Beständigkeit ist. Die genaue Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung lautet folgendermaßen:

»Eine Lösung von 5 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4.5 g 75-prozentigem Hydroxylamin wird in einem mit Natronkalkrohr versehenen Gefäße mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird im Exsiccator eingengt, die konzentrierte methylalkoholische Lösung mit starkem Ammoniak versetzt und zur Entfernung unveränderten Esters mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird sodann mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Dabei fällt die Hydroxamsäure in gelben Flocken aus. Die Säure wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und in wenig Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von trockenem Äther scheidet sie sich in feinkörnigen, weißen, mitunter etwas gelblich gefärbten Krystallen aus. Sie ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, verdünnten Säuren und Alkalien, Alkalicarbonaten und konzentriertem Ammoniak, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie schmilzt bei 131–133° unter starkem Aufschäumen und reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.«

Trotzdem wir mehrmals genau nach dieser Vorschrift arbeiteten, erhielten wir bei der Neutralisation stets ein Produkt, das zwar in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, nicht aber in verdünnten Säuren löslich war und sich auch nicht aus seiner methylalkoholischen Lösung mit Äther ausfällen ließ. Der Niederschlag wurde daher durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Er bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 146°, das in kaltem Wasser unlöslich ist, mit Eisenchlorid Violettfärbung gibt und Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduziert. Hiernach wie nach der Analyse ist die Verbindung zweifellos

Cinnamenyl-acrylhydroxamsäure, $C_9H_9 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(OH):N \cdot OH$.

I. 0.1578 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.5°, 757 mm). — II. 0.1030 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.4. Gef. N I. 7.5, II. 7.4.

Die von Riedel und Schulz beschriebene Säure konnte auf keine Weise erhalten werden.

Sowohl die früher beschriebene β -Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure als auch ihr Methylester wurden nach 240-stündigem, ununterbrochenem Kochen mit einer alkoholischen Lösung mehrerer Mol.-Gew. freien Hydroxylamins unverändert zurückgewonnen. Die Bildung salzsäurelöslicher Produkte, d. h. Addition von Hydroxylamin an die vorhandene Äthylenbindung, konnte nicht beobachtet werden. Ferner wurde eine Lösung desselben Methylesters in Eisessig mit einer Lösung von 2 Atomgew. Brom in Eisessig allmählich versetzt. Es trat zwar immer ziemlich schnell Entfärbung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Durch Zusatz von Wasser wurde fast der ganze

Methylester in unverändertem Zustande zurückerhalten und als solcher durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe, sowie durch das negative Ergebnis einer Brombestimmung erwiesen. Eine Addition von Brom hatte also nicht stattgefunden¹⁾.

II. Sorbinsäure. Die Sorbinsäure wurde nach den Angaben von Doebner²⁾ dargestellt. Sie lieferte bei der Veresterung mit Methylalkohol und 10 Proz. konzentrierter Schwefelsäure glatt den bisher anscheinend noch nicht beschriebenen



Er bildet eine wasserklare ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 759 mm Druck bei 180°.

0.2009 g Sbst.: 0.4885 g CO₂, 0.1428 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.6, H 8.0.

Gef. > 66.3, > 7.9.

Die freie Sorbinsäure zeigt nach mehrstündigem Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 4 Mol.-Gew. freien Hydroxylamins keine Einwirkung. Nach 240-stündigem ununterbrochenem Kochen war dagegen anscheinend alle Sorbinsäure verschwunden, und beim Eindunsten resultierte ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Soda-lösung leicht löslich war und durch Überführung in das weiter unten beschriebene Benzoylderivat als *Amino-hydrosorbinsäure* erwiesen wurde.

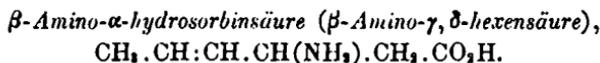
Läßt man eine Lösung von 3 g Sorbinsäuremethylester und 5 g destilliertem Hydroxylamin in Methylalkohol eine Woche lang im Eisschrank stehen und dunstet dann bei Zimmertemperatur völlig ein, so hinterbleibt ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Soda leicht löslich ist, also keinen unveränderten Ester mehr enthält. Wahrscheinlich ist es ein *β-Hydroxylamino-hydrosorbinsäure-hydroxamoximhydrat*, denn beim Kochen mit Methylalkohol liefert es ebenfalls Aminohydrosorbinsäure, die wiederum als Benzoylverbindung identifiziert wurde.

Kocht man eine Lösung von 4.5 g Sorbinsäuremethylester und 7 g destilliertem Hydroxylamin in 35 ccm Methylalkohol 10 Stunden am Rückflußkühler und versetzt nach dem Erkalten mit trockenem Äther, so scheidet sich ein Öl ab, das in verdünnter Salzsäure und Soda leicht löslich ist. Da das Öl in keiner Weise zur Krystallisation gebracht und auch nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte, mußte auf eine Analyse verzichtet werden. Nach seinen Eigenschaften

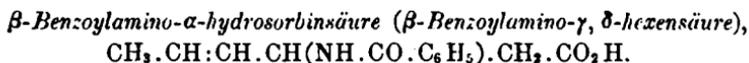
¹⁾ Näheres über alle negativ verlaufenen Versuche siehe Karl Rohde, Dissert. Greifswald 1910.

²⁾ Diese Berichte **33**, 2140 [1900].

und nach der Analyse des folgenden Benzoylderivats ist es aber zweifellos



Die gesamte Reaktionsflüssigkeit des vorstehenden Versuchs wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit 50 ccm Wasser, 25 g Benzoylchlorid und starker Natronlauge nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert. Die mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Fällung wurde nach dem Trocknen zur Lösung der Benzoesäure so lange mit niedrig siedendem Petroläther ausgekocht, als derselbe noch etwas aufnahm. Der in Petroläther unlösliche, etwas schmierige Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann ein gelbliches Pulver vom Schmp. 152°, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Äther und Alkalien dagegen löslich ist. Nach der Analyse war es die erwartete

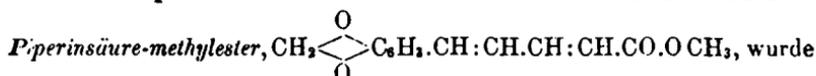


0.1652 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.1028 g H_2O . — 0.2020 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 67.0, H 6.4, N 6.0.

Gef. » 67.3, » 6.9, » 6.2.

III. Piperinsäure. Der anscheinend noch nicht bekannte



aus der käuflichen Piperinsäure durch 6-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Methylalkohols, der 10 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, gewonnen. Eine vollkommene Lösung tritt hierbei nicht ein, sondern in demselben Maße, wie sich Piperinsäure löst, fällt Ester aus. Das Ganze wird in Wasser gegossen, die Abscheidung mit überschüssiger Sodalösung verrieben und mit Wasser gewaschen. Dann wurde in heißem Methylalkohol gelöst und in Sodalösung eingegossen. Die nunmehr ziemlich reine Abscheidung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete glänzende Krystalle vom Schmp. 146°.

0.1615 g Sbst.: 0.3951 g CO_2 , 0.0792 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4$. Ber. C 67.2, H 5.2.

Gef. » 66.7, » 5.5.

Die freie Piperinsäure reagiert nur sehr träge mit Hydroxylamin. Kocht man 5 g Piperinsäure, die in 300 ccm siedendem Methylalkohol gelöst sind, mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.3 g Natrium, so ist nach zwölf-

stündigem Kochen noch keine Einwirkung nachweisbar. Die Lösung wurde daher 240 Stunden ohne Unterbrechung gekocht und dann völlig eingedampft. Von dem Rückstand war nur ein sehr geringer Teil in verdünnter Salzsäure löslich, während sich die Hauptmenge auch jetzt noch als unveränderte Piperinsäure erwies. Die salzsaure Lösung lieferte beim genauen Neutralisieren mit Ammoniak einen schmutzig-weißen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren mit der im Folgenden beschriebenen *β-Amino-α-hydropiperinsäure* identifiziert wurde. Bei sehr langer Einwirkung findet also eine wenn auch nur geringfügige Addition statt.

Der Piperinsäuremethylester wurde seiner geringen Löslichkeit wegen in der Kälte nicht auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Als 15 g Piperinsäuremethylester mit 400 ccm Methylalkohol und einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 21 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7 g Natrium gekocht wurden, trat nach etwa 3 Stunden völlige Lösung und nach etwa 20 Stunden eine erneute Krystallabscheidung ein. Nach etwa 30 Stunden mußte wegen des heftigen Stoßens abfiltriert werden. Die klare Lösung lieferte bei weiterem 24-stündigem Kochen noch neue Mengen krystallinischer Abscheidung. Das krystallinische Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure innig verrieben und 24 Stunden stehen gelassen, wobei es sich teilweise löste. Der Rückstand war unveränderter Piperinsäuremethylester. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und lieferte bei längerem Stehen eine reichliche weiße Fällung, die aus Wasser umkrystallisiert wurde und sich als

β-Amino-α-hydropiperinsäure (β-Amino-β-3.4-methylendioxy-cinnamethylpropionsäure), $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$,

erwies.

0.2142g Subst.: 11.5 ccm N (20°, 745 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 6.0. Gef. N 6.0.

Die Aminosäure bildet weiße Nadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Wasser in der Kälte, aber ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie leicht löslich.

β-Benzoylamino-α-hydropiperinsäure,
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

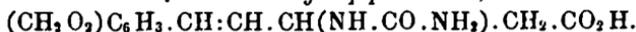
Aus 1 g der vorstehenden Aminosäure mit 10 ccm Wasser und 5 g Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumanschen Methode. Nach der Benzoylierung wird mit 100 ccm Äther überschichtet und unter kräftigem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus der ätheri-

schen Schicht scheiden sich weiße Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Weiße Krystalle vom Schmp. 188°, die in Äther, Wasser und verdünnten Säuren sehr wenig löslich, in Alkalien dagegen leicht löslich sind.

0.1970 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_{19}H_{17}O_5N$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.2.

β-Ureido-α-hydropiperinsäure,



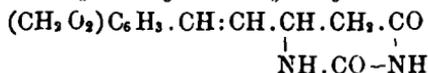
5 g Aminohydropiperinsäure werden in 125 ccm heißen Wassers suspendiert und mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag aus etwa 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 211°, die in Alkohol und in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.1502 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{12}H_{14}O_5N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.1.

Daß die Aminogruppe der Amino-hydropiperinsäure in β-Stellung zur Carboxylgruppe steht, geht daraus hervor, daß die vorstehende Ureidosäure beim Erhitzen ein inneres Anhydrid bildet. Erhitzt man 5 g der Ureidosäure in einem Reagensglas im Schwefelsäurebad bis zur Beendigung des Schäumens auf 215°, so erhält man eine bernsteinartige Schmelze, die sich nach dem Pulvern allmählich in 100 ccm siedendem Alkohol löst und beim Erkalten in gelblichen Knollen auskrystallisiert. Das Produkt wird zur Entfernung unveränderter Ureidosäure mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann noch mehrmals umkrystallisiert. Gelbliches Pulver vom Schmp. 224°. Die Unlöslichkeit des Produkts in Alkalien zeigt, daß die Carboxylgruppe der Ureidosäure in Reaktion getreten ist. Die neue Verbindung ist also:

3.4-Methylendioxy-cinnameryl-dihydroureil,



0.0869 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N_2$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.2.

IV. α-Phenyl-cinnameryl-acrylsäure. Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Thiele und Schleußner¹⁾ dargestellt. Der bisher anscheinend noch nicht beschriebene α-Phenyl-cinnameryl-acrylsäure-methylester. $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO.OCH_3$, wurde in üblicher Weise dargestellt. Gelbliche Krystalle aus Alkohol.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 197 [1899].

Schmp. 79—80°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und leicht löslich in Äther.

0.1514 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0877 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.1, H 6.1.

Gef. » 81.1, » 6.5.

Als 4 g freie Phenyl-cinnameryl-acrylsäure in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1.4 g Natrium gekocht wurden, war nach 20-stündigem Kochen noch keine Einwirkung nachzuweisen. Als dagegen nach 260-stündigem Kochen auf ein kleines Volumen eingedunstet wurde, schieden sich weiße Nadeln aus, die sich als die bequemer aus dem Ester erhaltliche *α*-Phenyl-*β*-amino-*β*-cinnameryl-propionsäure (s. unten) erwiesen.

Der Phenyl-cinnameryl-acrylsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, als dagegen 10 g des Esters mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 12 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5.2 g Natrium gekocht wurden, erfolgte nach dreitägigem Kochen eine starke weiße Krystallabscheidung. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Dieseiben sind leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol und unlöslich in Äther. Die Verbindung ist nach Analyse und Verhalten

α-Phenyl-*β*-amino-*β*-cinnameryl-propionsäure,

C₆H₅.CH:CH.CH(NH₂).CH(C₆H₅).CO₂H.

0.1772 g Sbst.: 0.4964 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₇H₁₇O₂N. Ber. C 76.4, H 6.3, N 5.2.

Gef. » 76.4, » 6.4, » 5.5.

α-Phenyl-*β*-benzoylamino-*β*-cinnameryl-propionsäure,

C₆H₅.CH:CH.CH(NH.CO.C₆H₅).CH(C₆H₅).CO₂H,

entsteht aus vorstehender Aminosäure mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode und wird ebenso wie die oben beschriebene Benzoylamino-hydropiperinsäure isoliert. Weiße, glänzende Krystalle aus Alkohol, die in Äther, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und bei 222.5° schmelzen.

0.1772 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₁H₂₁O₃N. Ber. N 3.8. Gef. N 3.9.

Suspendiert man 4.5 g der Aminosäure in 125 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 2.5 g Kaliumcyanat $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, so fällt Salzsäure aus der erkalteten und filtrierten Lösung:

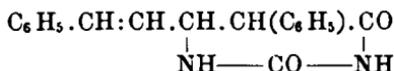
α-Phenyl-β-ureido-β-cinnameryl-propionsäure,

Dieselbe krystallisiert aus 75-proz. Alkohol in farblosen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 197°, ist in verdünnten Alkalien leicht löslich, in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich und in verdünnten Säuren unlöslich.

0.1848 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 8.7.

Auch diese Ureidosäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab und liefert ein in verdünnten Alkalien unlösliches inneres Anhydrid, das

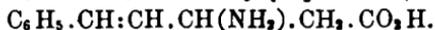
4-Cinnameryl-5-phenyl-dihydrouracil,

Es läßt sich nur sehr schlecht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet ein helles Pulver, das bei 192° erweicht und bei 212.5° schmilzt.

I. 0.1054 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 774 mm). — II. 0.0876 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 756 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 9.5. Gef. N I. 9.0, II. 9.1.

V. Cinnamyliden-malonsäure. Die Säure wurde nach der Vorschrift von Liebermann¹⁾ gewonnen. Kocht man diese Säure 240 Stunden mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene

β-Amino-β-cinnameryl-propionsäure,

0.1865 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 738 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Läßt man eine Lösung von 3 g Cinnamyliden-malonsäuremethyl-ester in 110 ccm Methylalkohol mit 4 g destilliertem Hydroxylamin 6 Tage im Eisschrank stehen und versetzt dann so lange mit Äther, als noch eine Fällung erfolgt, so entsteht ein etwas schmieriger, weißer Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Das durch Auswaschen mit Äther gereinigte weiße Pulver ist in Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich und zersetzt sich bei etwa 72° unter starker Gasentwicklung. Nach der Analyse und dem ganzen Verhalten des Körpers ist derselbe ein Hydroxylamino-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1439 [1895].

hydroxamoxim-hydrat. Da eine Reinigung des Körpers unmöglich ist, haben die Analysenresultate, die auf eine Verbindung $C_{13}H_{22}O_7N_4$ hinweisen würden, nur zweifelhaften Wert, zumal sich für eine solche Verbindung keine sehr wahrscheinliche Konstitutionsformel findet. Immerhin zeigen die Analysen deutlich, daß ein Molekül des Esters mit wenigstens vier Molekülen Hydroxylamin reagiert hat.

I. 0.1026 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2926 g CO_2 , 0.1036 g H_2O . — III. 0.1192 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 738 mm). — IV. 0.2466 g Sbst.: 36.3 ccm N (18.5°, 742 mm).

$C_{13}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 45.1, H 6.3, N 16.2.
Gef. » 46.3, 45.1, » 6.3, 6.6, » 16.5, 16.5.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamyliden-malonsäuremethylester in der Hitze konnte ebenfalls noch kein eindeutiges Resultat erhalten werden.

Greifswald, 23. September 1910.

430. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat.

[Mitteilung a. d. Chemischen Laboratorium d. Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einigen Jahren haben wir in diesen Berichten¹⁾, sowie auf der 80-ten Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Cöln²⁾ darauf hingewiesen, daß der Asarylaldehyd — abweichend von den anderen Aldehyden — mit Organomagnesiumverbindungen nicht normal reagiert. In letzter Zeit haben wir gefunden, daß der Asarylaldehyd sich nicht nur gegen das Grignardsche Reagens, sondern auch in anderen Fällen anomal verhält. Durch ein einfaches Verfahren — durch Erwärmen mit Salzsäure nämlich — kann der Asarylaldehyd in eine Verbindung übergeführt werden, deren Analoga — unseren Kenntnissen nach — aus anderen Aldehyden — unter gleichen Verhältnissen — nicht erhältlich sind.

Nonamethoxy-triphenylmethan.

Werden zum Beispiel 5 g Asarylaldehyd mit 15 ccm 25-prozentig. Salzsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, so nimmt

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1218 [1906].

²⁾ Chem.-Ztg. **1908**, 956; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1329.