

**15. Friedrich Wollring: Über das Verhalten der *m*-Nitro-zimtsäure in Beziehung zur *o*- und *p*-Säure.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1913.)

Durch die in dem letzten Hefte der Berichte <sup>1)</sup> veröffentlichte Arbeit von Siegmund Reich und Siegmund Koehler: »Über die isomeren *m*-Nitro-brom-zimtsäuren« sehe ich mich schon jetzt genötigt, hier einige Resultate mitzuteilen, die ich bei der Untersuchung der *m*-Nitro-zimtsäure gefunden habe.

Die in der Literatur angegebenen Untersuchungen über *o*- und *p*-Nitro-zimtsäure <sup>2)</sup> haben gezeigt, daß die Seitenkette dieser Körper eine große Reaktionsfähigkeit besitzt. Da ähnliche Untersuchungen bei der *m*-Nitro-zimtsäure mir damals nicht bekannt waren, so wurden Versuche angestellt, inwieweit die Nitrogruppe in der *meta*-Stellung auf die Reaktionsfähigkeit der Seitenkette einen Einfluß ausübt.

Zur Untersuchung wurden die in der Seitenkette bromierten *m*-Nitro-zimtsäuren verwandt.

Obgleich nun' die oben genannten Bearbeiter ihre Untersuchungen nach etwas anderer Richtung hin unternommen haben, so sind die Ergebnisse doch in mancher Hinsicht die gleichen. Um eine Wiederholung zu vermeiden, sei erwähnt, daß ich die von Reich und Koehler gefundenen Resultate im großen und ganzen bestätigen kann. Indes sei noch auf Folgendes hingewiesen.

Bei der Darstellung des *m*-Nitro- $\omega$ -brom-styrols wurden z. B. zwei isomere Körper erhalten, wie es die Theorie verlangt, von denen der bei gewöhnlicher Temperatur ölige (labile) durch Erhitzen in die feste Modifikation (stabile) übergeht, für die ich den Schmp. 78—79° gefunden habe.

Der Äthylester des *m*-Nitro-zimtsäure-dibromids verhält sich gegen heißes Wasser fast analog wie der des *o*- und *p*-Nitro-zimtsäure-dibromids <sup>3)</sup>, indes verträgt der *m*-Ester eine höhere Temperatur, ohne verharzt zu werden.

Durch kalte wäßrige Natronlauge wird dem *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid nur ein Mol. Bromwasserstoff entzogen, während die beiden stellungsisomeren Nitro-Körper <sup>2)</sup> ihres ganzen Bromgehaltes beraubt werden und in Nitro-phenyl-propionsäuren übergehen.

Diese feste Bindung des Bromatoms in der *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure zeigt sich auch bei den Salzen dieser Säure. Sie werden durch

<sup>1)</sup> B. 46, 3727 [1913].

<sup>2)</sup> B. 13, 2254 [1880]; A. 212, 122, 150.

<sup>3)</sup> A. 212, 122 u. f.

Kochen mit Wasser nicht zersetzt, während die der *o*- und *p*-Verbindung unter Bromwasserstoff- und Kohlensäure-Abspaltung die Nitro-phenyl-acetylene bilden.

Hieraus geht wohl mit Sicherheit hervor, daß, während durch Einführung der Nitro-Gruppe in die *ortho*- oder *para*-Stellung der Zimtsäure die Festigkeit der Bromatome in der Seitenkette bedeutend gelockert wird, die Nitro-Gruppe in der *meta*-Stellung einen derartigen Einfluß nicht ausübt. Vielmehr scheint sich das *m*-Nitro-zimtsäuredibromid in dem Verhalten gegen Kaliumhydroxyd dem Zimtsäuredibromid zu nähern.

### Experimentelles.

#### *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid.

Gepulverte *m*-Nitro-zimtsäure nimmt in einer trocknen Brom-Atmosphäre zwei Atome Brom auf. Nach 12 Stunden ist die Addition beendet. Man kann die Säure auch in flüssiges Brom eintragen, wodurch die Bromaufnahme beschleunigt wird. Durch Umkrystallisieren aus Toluol wurde das Dibromid vom Schmp. 175° erhalten.

Durch Kochen mit Wasser wird die Säure langsam zersetzt unter Bildung des labilen *m*-Nitro- $\omega$ -brom-styrols (Allo-*m*-nitro- $\omega$ -brom-styrol). Aus diesem Grunde zeigt aus Wasser krystallisierte Säure den Schmelzpunkt um einige Grade zu niedrig.

Das Natriumsalz erhält man durch Lösen der Säure in warmer Natriumcarbonat-Lösung. Erhitzen der Lösung muß vermieden werden, da Zersetzung eintritt. Das Salz ist in kaltem Wasser etwas, in Natronlauge schwer löslich und krystallisiert mit zwei Mol. Krystallwasser.

Das Calciumsalz läßt sich analog darstellen und ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser.

Äthylester. 10 g *m*-Nitro-zimtsäure-äthylester wurden in 100 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, die berechnete Menge Brom eingetragen und einige Stunden gekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels wurde die theoretische Menge an Ester erhalten. Er ist leicht löslich in Alkohol. Schmp. 86—87°.

Gegen Wasser von 100° ist der Ester beständig. Wird er im Einschlußrohr mit Wasser drei Tage auf 135° erhitzt, so wird *m*-Nitro-zimtsäure regeneriert. Bei einer Temperatur von 200° erfolgt diese Reaktion in wenigen Stunden, ohne daß Verharzung eintritt.

Methylester. Dieser läßt sich in gleicher Weise wie der Äthylester gewinnen. Schmp. 91—92°.

### Einwirkung von KOH

#### auf *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid-äthylester.

15 g Ester wurden in 50 g Alkohol gelöst und 4.5 g KOH in 20 g Alkohol hinzugegeben. Nach kurzem Erwärmen reagiert die

Flüssigkeit neutral. Sie wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die wäßrige Lösung enthielt die beiden isomeren *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäuren, die ätherische Lösung die Äthylester<sup>1)</sup> der beiden Säuren, von denen der *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure-äthylester aus dem nach Verdunsten des Äthers zurückbleibenden Öl auskristallisiert, während der Allo-*m*-nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure-äthylester als nicht erstarrendes Öl zurückbleibt.

#### $\alpha$ -Brom-*m*-nitro-zimtsäure.

Die freie Säure läßt sich im Vakuum in Form langer Nadeln vom Schmp. 218° unzersetzt sublimieren. Gegen Natronlauge ist sie in der Kälte beständig.

Das Natriumsalz krystallisiert mit zwei Mol. Wasser. Es ist schwer löslich in Natronlauge und gegen heißes Wasser von 100° beständig.

Das Bariumsalkali ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Der Äthylester ist leicht mit Alkohol und Salzsäure darzustellen. Er krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 74° schmelzen und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

#### Allo- $\alpha$ -brom-*m*-nitro-zimtsäure.

Wird sie im Vakuum erhitzt, so sublimiert die stabile Säure vom Schmp. 218°. Durch Kochen mit Äthylalkohol und Salzsäure trat keine Veresterung ein.

Der Methylester, mit Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 82—83°. Er ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Der Äthylester entsteht bei der Behandlung von einem Mol. *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid-äthylester mit weniger als 2 Mol. Kalilauge. Er bildet ein Öl, das bei der Destillation im Vakuum in den stabilen *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure-äthylester übergeht.

#### Allo-*m*-nitro- $\omega$ -brom-styrol.

Diese Verbindung ist ein gelbes Öl, das man erhält, wenn man das Natriumsalz des *m*-Nitro-zimtsäure-dibromids mit Wasserdämpfen destilliert (Ausbeute 60% der Theorie). Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und färbt sich beim Aufbewahren dunkel. Wird es im Vakuum destilliert, so lagert es sich in

#### *m*-Nitro- $\omega$ -brom-styrol

um, einen Körper, der aus Alkohol in langen, schwachgelben Nadeln krystallisiert, die bei 78—79° schmelzen. Dieselbe Umlagerung erfolgt

<sup>1)</sup> Daß das Reaktionsgemisch noch Ester enthält, liegt daran, daß auf ein Mol. Ester-dibromid weniger als 2 Mol. KOH kamen. Es stellte sich später heraus, daß das angewandte KOH nur 78% Kaliumhydroxyd enthielt.

schon bei 100°, denn gegen Ende der Wasserdampf-Destillation geht eine geringe Menge eines festen Körpers über, der nichts andres als *m*-Nitro- $\omega$ -brom-styrol ist. Am Lichte färbt es sich bald intensiv gelb.

Wird lufttrocknes Natriumsalz vom *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid auf 200° erhitzt, so spaltet es quantitativ ein Mol. Bromwasserstoff ab, gleichzeitig entweicht Kohlensäure: der Rückstand besteht neben NaBr aus *m*-Nitro- $\omega$ -brom-styrol und  $\alpha$ -Brom-*m*-nitro-zimtsäure vom Schmp. 218°.

(2.5 g Natrium-Salz gabeu 0.7 g Nitro-brom-styrol und 0.6 g Nitro-brom-zimtsäure.)

#### *m*-Nitrophenyl-propionsäure.

Dieser Körper konnte in der Weise gewonnen werden, daß *m*-Nitro-zimtsäure-dibromid-äthylester mit überschüssigem Ätzkali behandelt wurde. Aus dem erhaltenen Säuregemisch konnte die *m*-Nitrophenyl-propionsäure mit Hilfe des Bariumsalmes gewonnen werden.

Gleichzeitig wurde beobachtet, daß nur ein Teil des Bromwasserstoffes aus dem Dibromide abgespalten wurde.

#### *m*-Nitrophenyl-acetylen.

Kocht man das Bariumsalmes der *m*-Nitrophenyl-propionsäure mit Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen *m*-Nitrophenyl-acetylen über, das schon zum Teil im Kühler erstarrt. Schmp. 27°. Die Zersetzung erfolgt schneller, wenn das Salz im Bombenrohr mit dem Wasser eine Stunde auf 140° erhitzt wird.

Zum Schluß möchte ich darauf hinweisen, daß ich die Untersuchung nicht weiter fortsetzen werde.

### 16. Friedrich Wollring:

#### Untersuchungen über die Allo-nitro-zimtsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster.]

(Eingegangen am 26. Dezember 1913.)

Nachdem Liebermann<sup>1)</sup> erkannt hatte, daß in den Coca-Rückständen eine mit der schon lange bekannten Zimtsäure isomere labile Säure vorhanden war, die zu der stabilen in demselben Verhältnis steht, wie die Malein- zur Fumarsäure, hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese neue Säure künstlich zu gewinnen.

<sup>1)</sup> B. 23, 141 [1890].