

schon bei 100°, denn gegen Ende der Wasserdampf-Destillation geht eine geringe Menge eines festen Körpers über, der nichts andres als *m*-Nitro- ω -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- ω -brom-styrol und α -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 Liebermann¹⁾ 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.

¹⁾ B. 23, 141 [1890].

Gelang es auch Erlenmeyer¹⁾, aus der Glaserschen Bromzimtsäure, etwas später Liebermann²⁾, durch Reduktion des Phenylpropionsäure-hydrobromids, und Paal und Hartmann³⁾, durch Halb-Reduktion der Phenyl-propionsäure mittels kolloidalen Palladiums Allozimtsäure (so möchte ich alle labilen Zimtsäuren hier nennen) herzustellen, so blieb dieser Körper doch schwer zugänglich, bis es vor einiger Zeit Störmer⁴⁾ gelang, durch Belichten der stabilen Zimtsäure mit ultraviolettem Licht eine direkte Umlagerung in Allozimtsäure zu bewirken.

Dieses Belichtungsverfahren bietet nun insofern besonderes Interesse, als es bis jetzt als die einzig erfolgreiche Methode zur Darstellung der Allo-nitro-zimtsäuren anzusehen war und in den Händen von Störmer⁵⁾ zur Isolierung der Allo-*o*-nitro-zimtsäure geführt hat.

Es wurde nun versucht, durch Belichten der *m*- und *p*-Nitrozimtsäure die noch unbekanntenen Alloformen zu gewinnen, um diese dann einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Bei der *m*-Nitrozimtsäure wurde eine Umlagerung von 22 % erzielt. Es ist nicht gelungen, in gleicher Weise eine befriedigende Umlagerung der *p*-Nitrozimtsäure in die Alloform zu bewerkstelligen. Die Umlagerung betrug weniger als $\frac{1}{2}$ %, neben unveränderter Säure bildeten sich größere Mengen harziger Produkte, alle Lösungen färbten sich schnell dunkel.

Da auf diesem Wege an eine Isolierung der Allo-*p*-nitro-zimtsäure nicht zu denken war, wurde zur Nitrierung der Allozimtsäure geschritten, ein Verfahren, das unter geeigneten Bedingungen zum Ziel führt und momentan wohl als das beste zur Darstellung der Allo-*p*-nitro-zimtsäure angesehen werden kann.

Experimentelles.

Allo-*m*-nitro-zimtsäure.

60 g *m*-Nitro-zimtsäure wurden in 120 g Ammoniak gelöst und die mit Alkohol auf 250 ccm aufgefüllte Lösung auf 12 Uviolgläser verteilt. Die Uviolgläser (Reagensgläser) wurden kreisförmig um das vertikalstehende Leuchtrohr einer Quecksilberamalgam-Lampe angeordnet und 100 Stunden belichtet. Von der dunkel gefärbten Lösung wurde ein Teil des Alkohols verdampft, die Lösung mit Wasser versetzt und von geringen Mengen ausfallender, flockiger Zersetzungsprodukte filtriert. Die Lösung wurde fraktioniert mit Salzsäure gefällt. Aus den letzten Fraktionen konnten durch Umkrystallisieren aus

¹⁾ B. 23, 3130 [1890]. ²⁾ B. 25, 950 [1892].

³⁾ B. 42, 3930 [1909]. ⁴⁾ B. 42, 4865 [1909]. ⁵⁾ B. 45, 3049 [1912].

Toluol und Methylalkohol 13 g Allo-*m*-nitro-zimtsäure gewonnen werden.

Allo-*m*-nitro-zimtsäure krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in kleinen Nadeln, die bei 158° schmelzen. Durch Belichten in Chloroform bei Gegenwart einer Spur Brom wird die stabile Säure vom Schmp. 198° regeneriert. Zwischen Uhrgläsern läßt sich Allo-*m*-nitro-zimtsäure fast unzersetzt destillieren.

Äthylester. Wurde Allo-*m*-nitro-zimtsäure in Alkohol gelöst und Salzsäure eingeleitet, so trat Veresterung ein. Neben öligem Allo-*m*-nitro-zimtsäureester hatten sich nicht unbedeutende Mengen des stabilen *m*-Nitro-zimtsäure-äthylesters vom Schmp. 78—79° gebildet. Mit alkoholischem KOH konnte der labile Ester leicht verseift werden.

Allo-*m*-nitro-zimtsäure-dibromid.

0.5 g Allo-*m*-nitro-zimtsäure wurden in flüssiges Brom eingetragen. Nach Vertreiben des Broms blieb ein halbfester Rückstand, dem mit kaltem Benzol ein Öl entzogen werden konnte. Die zurückbleibende feste Substanz wurde in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisierte Allo-*m*-nitro-zimtsäure-dibromid vom Schmp. 121° aus. Nach einigen Wochen war das eben erwähnte Öl zum großen Teil erstarrt; es bestand jetzt aus Allo-*m*-nitro-zimtsäure-dibromid vom Schmp. 121°. Es scheint hier also noch ein besonderer Fall von Isomerie vorzuliegen; indes bedarf er noch der näheren Untersuchung.

Allo-*m*-amino-zimtsäure.

45 g krystallisiertes Ferrosulfat wurden in Wasser gelöst und eine Lösung von Barythydrat bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Zu diesem Gemisch wurden 5 g Allo-*m*-nitro-zimtsäure, in Ammoniak gelöst, hinzugefügt, darauf 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert.

Das vom überschüssigen Barythydrat befreite Filtrat wurde eingedampft, mit Tierkohle entfärbt und nach dem Filtrieren mit Essigsäure in der Hitze angesäuert. Allo-*m*-amino-zimtsäure fiel sofort in schönen, gelben Krystallen aus, die bei 193° schmolzen. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln selbst in der Hitze schwer löslich.

Allo-*m*-amino-zimtsäure-Chlorhydrat. Allo-*m*-amino-zimtsäure wurde in Salzsäure gelöst. Beim Eindunsten der Flüssigkeit im Vakuum über Kalilauge krystallisierte das Chlorhydrat in großen Krystallen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Wurde das Chlorhydrat mit Methyl- oder Äthylalkohol gekocht, so trat eine Veresterung ein, die nach 4 Stunden sich auf etwa 15% belief. Diese Eigenschaft aromatischer Aminosäuren wurde zuerst von H. Salkowski beobachtet.

Allo-*m*-amino-zimtsäure-methylester konnte leicht durch Verestern der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure in Form eines nicht erstarrenden Öles erhalten werden.

Allo-*m*-amino-zimtsäure-äthylester wurde in gleicher Weise wie der Methylester dargestellt. Er bildet ein Öl, das selbst in der Kälte nicht fest wird.

Allo-*m*-oxy-zimtsäure.

1 g Allo-*m*-amino-zimtsäure wurde in 70 ccm sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge NaNO_2 versetzt. Wurde die Lösung auf 60—70° erwärmt, so trat lebhaftere Stickstoff-Entwicklung auf. Harzbildung, die bei der Verkochung der stabilen Amino-zimtsäure stark auftritt, war nicht zu bemerken. Durch Ausäthern konnte die Allo-*m*-oxy-zimtsäure als öliger Körper erhalten werden, der in der Kältemischung zu einer gummiartigen Masse erstarrte.

Wurde die Allo-*m*-oxy-zimtsäure mit Natriumamalgam reduziert, so bildete sich die bei 110—111° schmelzende Hydro-oxy-cumar-säure, ein Beweis dafür, daß die Reduktion der Allo-*m*-nitro-zimtsäure und die Diazotierung und Verkochung der labilen Aminoverbindung in gewünschter Weise vor sich gegangen war.

Allo-*p*-nitro-zimtsäure.

Trotzdem *p*-Nitro-zimtsäure in den verschiedensten Lösungsmitteln belichtet wurde, gelang es mir, nur ganz geringe Mengen von Allo-*p*-nitro-zimtsäure zu gewinnen.

Bessere Resultate lieferte die Nitrierung der Allo-zimtsäure. 1 Tl. Alloximtsäure wurde mit 5 Tln. rauchender NO_2 -freier, Salpetersäure zwischen 0° und 5° nitriert. (Ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure führte einen Teil der Alloximtsäure in einen Körper über, der keine sauren Eigenschaften mehr besaß.) Das Nitrierungsgemisch wurde mit Eis versetzt, die gelb ausfallende Säure filtriert und in Ammoniak gelöst. Wurde diese Lösung fraktioniert mit Salzsäure gefällt, so fiel zuerst Allo-*o*-nitro-zimtsäure vom Schmp. 146—147°. Aus den späteren Fraktionen konnte durch häufiges Krystallisieren aus Toluol und Chloroform Allo-*p*-nitro-zimtsäure dargestellt werden.

Allo-*p*-nitro-zimtsäure ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Alkohol und bildet gelbe Krystalle, die bei 143° schmelzen. Durch Belichten, besonders bei Gegenwart von Brom, tritt Umlagerung in die stabile Säure ein.

Allo-*p*-amino-zimtsäure.

Dieser Körper läßt sich leicht aus dem Nitrierungsgemisch der Alloximtsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat nach der schon an-

gegebenen Methode darstellen. Wird das Reduktionsgemisch mit Ammoniak alkalisch gemacht, so wird aus Allo-*o*-nitro-zimtsäure direkt Carbostyryl gebildet, das aus der alkalischen Flüssigkeit in langen Fäden krystallisiert.

Aus der filtrierten und eingedampften Flüssigkeit läßt sich mit Essigsäure die Allo-*p*-amino-zimtsäure in Form gelber Nadeln in Freiheit setzen, die bei 103—104° sich zersetzen.

Allo-*p*-amino-zimtsäure-Chlorhydrat krystallisiert in spießigen Krystallen, wenn in Salzsäure gelöste Allo-*p*-amino-zimtsäure im Vakuum über Kalilauge eingedunstet wird; es ist in Wasser leicht löslich.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrat Prof. H. Salkowski für die Anregung, auf die hin vorliegende Arbeit entstanden ist, hier meinen besten Dank auszusprechen.

17. H. Hiemesch: Über ungesättigte β -Diketone.

(Eingegangen am 27. Dezember 1913.)

H. Ryan und J. M. Dunlea haben kürzlich über diesen Gegenstand zwei Arbeiten veröffentlicht, die mir auf dem Wege des Chem. Zentralblattes (1913, II, 2039 und 2040) bekannt geworden sind. Die Untersuchungen der Verfasser haben den Zweck, den Einfluß verschiedener Radikale auf die färberischen Eigenschaften der ungesättigten Polyketone zu studieren.

Ich beschäftige mich mit den ungesättigten β -Diketonen schon längere Zeit in der Absicht, zu untersuchen, welchen Einfluß die Einführung eines zweiten Carbonyls in β -Stellung auf die Eigenschaften der α, β -ungesättigten Monoketone ausübt. Trotzdem sich nun unsere beiderseitigen Untersuchungen in ganz verschiedenen Richtungen bewegen, sehe ich mich durch die Arbeiten von Ryan und Dunlea veranlaßt, jetzt schon in Kürze über einige Versuche zu berichten, und die Herren Kollegen zu bitten, die Bearbeitung des Gegenstandes mir zu überlassen.

Ich habe zunächst versucht, einen Methylwasserstoff des Benzalacetons durch den Benzoyl-Rest zu ersetzen. Trotz der mannigfachen Variierung der Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, durch Kondensation von Zimtsäure-äthylester mit Acetophenon weder mit Natrium noch auch mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel zum Cinnamoyl-benzoyl-methan zu gelangen. Dagegen führte der Umweg über Cinnamoyl-benzoyl-acetyl-methan zum Ziele.