

$C_{18}H_{12}O_{10}N_{10}$ . Ber. C 40.92, H 2.28, N 26.52.  
Gef. > 40.75, > 2.65, > 26.42.

#### Kondensation von Styrol mit Nitroso-dimethylanilin.

Die Komponenten reagieren in siedendem Toluol rasch miteinander, wobei die hellgrüne Farbe in Braun umschlägt. Nach 24-stündigem Kochen wurde mit Ligroin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt, wobei unverändertes Nitroso-dimethylanilin größtenteils gelöst bleibt. Diese Reinigung wurde so oft wiederholt, bis die Salzsäurelösung rein blaurot blieb und das Filtrat nach dem Fällen farblos abließ. Der größte Teil des Reaktionsprodukts bestand aus einem in Essigester leicht löslichen braunen Körper, der mit roter Farbe in verdünnter Salzsäure und bei 110° unter Zersetzung schmolz. Für den Körper  $C_{24}H_{26}N_4O$ , der aus 1 Mol. Styrol und 2 Mol. Nitroso-dimethylanilin unter Wasseraustritt entstehen würde, berechnen sich: C 74.61, H 6.74, N 14.51. Die Analysen ergaben: C 73.2, H 7.3, N 14.3.

#### 252. Paul Pfeiffer:

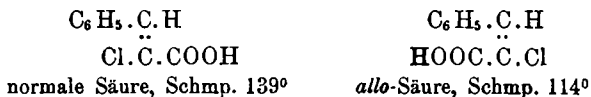
##### Zur Nitrierung stereoisomerer Halogen-zimtsäuren.

[Nach Versuchen von R. Fritsch, A. Pansky und C. Windheuser.]

(Eingegangen am 12. Mai 1914.)

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß die stereoisomeren Halogen-zimtsäuren durch rauchende Salpetersäure so nitriert werden können, daß die Isomerie erhalten bleibt. Die nitrierten Halogen-zimtsäuren sind zum Teil identisch mit auf anderem Wege dargestellten Verbindungen gleicher Zusammensetzung, die in der Literatur schon beschrieben sind; die Konfigurationsformeln der letzteren sind damit festgelegt.

Über den Verlauf der Nitrierung der normalen und der *allo-α*-Chlor-zimtsäure, denen bekanntlich die Formeln:



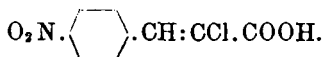
zukunft, wurde Folgendes konstatiert:

Trägt man die normale *α*-Chlor-zimtsäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so entsteht als Hauptprodukt der Reaktion ein Nitro-Derivat vom Schmp. 220—221°; es ist identisch mit der von Naar<sup>1)</sup> durch Oxydation des *p*-Nitro-*α*-chlor-zimtaldehyds,  $O_2N.C_6H_4.CH:CCl.CHO$ , und von Lipp<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salzsäure auf

<sup>1)</sup> B. 24, 250 [1891].

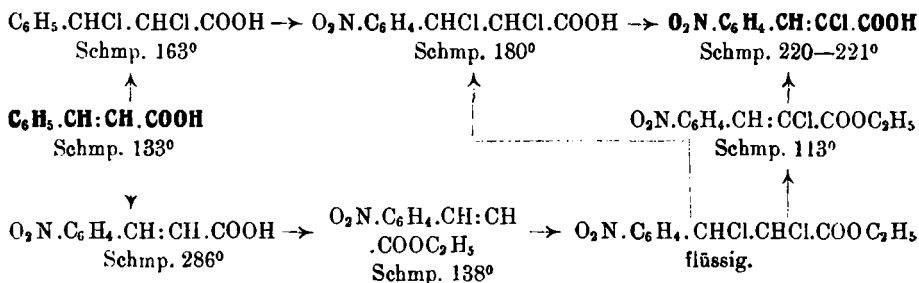
<sup>2)</sup> B. 19, 2646 [1886].

die *p*-Nitro-chlor-milchsäure,  $O_2N.C_6H_4.CH(OH).CHCl.COOH$ , erhaltenen Nitrosäure der Formel:



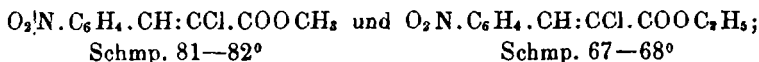
Die Nitrierung erfolgt also in der Hauptsache in *para*-Stellung zur Seitenkette. Für die Naar-Lippsche Säure ist durch diese einfache Synthese die Zugehörigkeit zur *trans*-Reihe bewiesen, zumal eine sterische Umlagerung bei der vorliegenden Reaktion nach den Ergebnissen dieser Arbeit ausgeschlossen ist.

Einige weitere Darstellungsweisen der *p*-Nitro-chlor-zimtsäure lassen sich ohne weiteres aus dem folgenden Schema entnehmen:



Zur näheren Charakterisierung haben wir unsere Säure in den Methylester und Äthylester übergeführt. Der Methylester bildet feine, schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 139—140°, der Äthylester fast farblose Nadeln vom Schmp. 113°.

Läßt man nun stark abgekühlte rauchende Salpetersäure statt auf die normale  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure, auf die isomere *allo*-Säure einwirken, so entsteht ein Nitroderivat, welches durchaus verschieden von der bisher erwähnten Nitro-chlor-zimtsäure ist. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung, der *allo*-Nitro-chlor-zimtsäure, liegt bei 153—154°. Verestert man sie vorsichtig mit Methylalkohol resp. Äthylalkohol, indem man vor allem den Zutritt von hellem Tageslicht ausschließt, so erhält man in glatter Reaktion die beiden Verbindungen:




sie sind isomer mit den entsprechenden Estern der normalen Nitro-chlor-zimtsäure.

Die Umlagerung der Verbindungen der *allo*-Reihe in die der normalen Reihe gelingt relativ leicht. So geht der Äthylester der *allo*-Säure, sowohl in festem Zustand wie auch in alkoholischer Lösung, schon durch die Einwirkung des Sonnenlichts in den normalen Ester

über; die *allo*-Säure selbst läßt sich durch Erwärmen mit chlorwasserstoffhaltigem Pyridin glatt in die normale Säure umwandeln<sup>1)</sup>. Diese Reaktionen geben uns den Beweis, daß, ebenso wie die Verbindungen der normalen Nitro-chlor-zimtsäure-Reihe, auch die der *allo*-Reihe die Nitrogruppe in *para*-Stellung zur Seitenkette enthalten.

Mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung werden die isomeren Nitro-chlor-zimtsäuren zu den entsprechenden Aminosäuren reduziert. Zur Charakterisierung der letzteren eignen sich am besten die Acetylderivate. Die normale Acetylamino-chlor-zimtsäure bildet hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 230°, die *allo*-Form gelbliche Blättchen vom Schmp. 197—198°. Durch ihr Verhalten gegen Wasser lassen sich die beiden Verbindungen bequem von einander unterscheiden. Während die normale Säure in siedendem Wasser fast unlöslich ist, löst sich die *allo*-Säure in diesem Medium leicht auf.

Die normale Amino-chlor-zimtsäure wurde durch Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes mit Wasser in die entsprechende Oxyssäure, HO..CH:CCl.COOH (Schmp. 242°), übergeführt; ihr Acetylderivat (farblose, flache Nadeln) schmilzt bei 164—167°; es ließ sich ausgehend von *p*-Cumarsäure, durch Acetylierung, Anlagerung von Chlor und Abspaltung von Salzsäure noch auf einem zweiten Wege darstellen.

Zur besseren Übersicht seien die hier beschriebenen Verbindungen der *cis*- und *trans*-Zimtsäure-Reihe tabellarisch zusammengestellt:

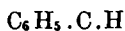
	<i>cis</i> -Reihe ( <i>allo</i> -Reihe)	<i>trans</i> -Reihe (normale Reihe)
$C_6H_5.CH:CCl.COOH$ . . . . .	Schmp. 114°	Schmp. 139°
$p-O_2N.C_6H_4.CH:CCl.COOH$ . . .	» 153—154°	» 220—221°
$p-O_2N.C_6H_4.CH:CCl.COOC_2H_5$ . .	» 81—82°	» 139—140°
$p-O_2N.C_6H_4.CH:CCl.COOC_2H_5$ . .	» 67—68°	» 113°
$p-CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH:CCl.COOH$	» 197—198°	» 230°
$p-CH_3.CO.O.C_6H_4.CH:CCl.COOH$	—	» 164—167°

Bei der Nitrierung der *allo*-Chlor-zimtsäure mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht als Nebenprodukt ein in Soda unlöslicher Körper der Formel  $C_8H_5N_2O_4Cl$ , dessen Schmelzpunkt bei 150—153° liegt. Er läßt sich leicht aus *p*, $\omega$ -Dinitro-styrol,  $p-O_2N.C_6H_4.CH:CH.NO_2$ , durch Addition von Chlor und Abspaltung von Chlorwasserstoff synthetisieren, so daß wir ihm die Formel  $p-O_2N.C_6H_4.CH:CCl.NO_2$  zuerteilen müssen. Aus der normalen Chlor-zimtsäure bildet sich

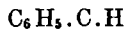
<sup>1)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer, B. 43, 3047 [1910].

dieser Styrolkörper nur dann, wenn man die Nitrierung statt in der Kälte bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt.

Die isomeren  $\alpha$ -Brom-zimtsäuren,



normale Säure, Schmp. 130—131°



*allo*-Säure, Schmp. 120—121°

schließen sich in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure ganz den entsprechenden Chlorverbindungen an; auch sie lassen sich so nitrieren, daß die Isomerie erhalten bleibt. Über die Schmelzpunkte der normalen und *allo*-Nitro-brom-zimtsäure und ihrer Methylester orientiert die folgende Zusammenstellung:

	<i>cis</i> -Reihe ( <i>allo</i> -Reihe)	<i>trans</i> -Reihe (normale Reihe)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CBr}.\text{COOH}$ . . . . .	Schmp. 120—121°	Schmp. 130—131°
<i>p</i> -O <sub>2</sub> N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH:CBr.COOH . . . . .	» 146—148°	» 210°
<i>p</i> -O <sub>2</sub> N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH:CBr.COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	» 79—81°	» 131—132°
<i>p</i> -O <sub>2</sub> N.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH:CBr.COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	—	» 94—94.5°

Wir entnehmen ihr, daß auch hier, wie bei den Chlorverbindungen, die Körper der normalen Reihe jedesmal höher schmelzen als die der *allo*-Reihe. Durch die Einwirkung des Sonnenlichts geht der *allo*-Ester, O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CBr.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in den isomeren normalen Ester über. Die zugehörige *allo*-Säure, O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CBr.COOH, läßt sich leicht durch Erwärmen mit bromwasserstoff-haltigem Pyridin isomerisieren; sie zeigt also das gleiche Verhalten wie die nitrofreie *allo*-Säure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CBr.COOH<sup>1)</sup>.

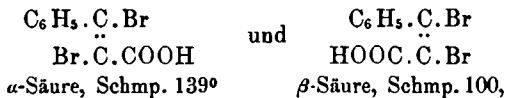
In der Literatur sind schon zwei Nitro-brom-zimtsäuren beschrieben; C. Müller<sup>2)</sup> erhielt sie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den *p*-Nitrophenyl-dibrom-propionsäureester, O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHBr.CHBr.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; die sog. *a*-Säure schmilzt bei 146°, die *b*-Säure bei 205°. Die *b*-Säure ist jedenfalls identisch mit unserer normalen Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure vom Schmp. 210°; denn der Müllersche Äthylester der *b*-Säure (Schmp. 93°) zeigt fast den gleichen Schmelzpunkt wie der Äthylester unserer normalen Säure (Schmp. 94—94.5°); die *b*-Säure gehört also der *trans*-Reihe an. Da aus Analogiegründen anzunehmen ist, daß beim Behandeln des Nitrophenyl-dibrom-propionsäureesters mit Alkali im wesentlichen Derivate der stereoisomeren  $\alpha$ -Brom-zimtsäuren entstehen, so wird nicht nur die Müllersche *b*-Säure, sondern auch die *a*-Säure das Bromatom in  $\alpha$ -Stellung ent-

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, B. 43, 3048 [1910].

<sup>2)</sup> A. 212, 131 [1882]; siehe auch Naar, B. 24, 250 [1891].

halten; dann muß sie aber stereoisomer zur *b*-Säure, also identisch mit unserer *allo*-Nitro-brom-zimtsäure sein. In der Tat stimmen die Schmelzpunkte der *a*-Säure und unserer *allo*-Säure fast überein.

Als drittes Paar stereoisomerer Halogen-zimtsäuren wurden die beiden Dibrom-zimtsäuren,



der Nitrierung unterworfen. Es mußte sich so die Frage nach der Konfiguration der von Drewsen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die *p*-Nitrophenyl-propionsäure und ihren Äthylester dargestellten Verbindungen:

$p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$  und  $p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$  beantworten lassen.

Vergleicht man nun in nachstehender Tabelle:

	Verbindungen aus den Dibrom-zimtsäuren		Verbindungen von Drewsen
	<i>cis</i> -Reihe	<i>trans</i> -Reihe	
$p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$	{ Schmp. 166—168°	Schmp. 180°	Schmp. 179—180°
$p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COO CH}_3$	{ Schmp. 107—108°	Schmp. 92—92.5°	—
$p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$	{ —	Schmp. 85°	Schmp. 85—86°

die Schmelzpunkte der beiden Drewsenschen Verbindungen mit den Schmelzpunkten der von uns aus den Dibrom-zimtsäuren erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung, so ersieht man ohne weiteres, daß beim Bromieren der Nitrophenyl-propionsäure<sup>2)</sup> und ihres Esters in der Hauptsache *trans*-Verbindungen entstehen. Diese Tatsache zeigt uns an einem neuen Beispiel, daß die van't-Hoff-Wislicenusche Theorie die Beziehungen zwischen Acetylen- und Äthylenkörpern nicht immer richtig wiedergibt.

### Experimenteller Teil.

a) Derivate der normalen und *allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure.

1. *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure,  $p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ .

Darstellung aus  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure. Man trägt 5 g  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure in kleinen Portionen in 75 ccm rauchender, auf  $-10^\circ$  abgekühlter Sal-

<sup>1)</sup> A. 212, 157 [1882].

<sup>2)</sup> Beim Bromieren von Phenyl-propionsäure entstehen beide Dibrom-zimtsäuren neben einander; führt man die Reaktion in Chloroformlösung durch, so überwiegt im Bromierungsgemisch die *trans*-Säure.

petersäure ein, indem man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über  $-5^{\circ}$  steigt. Dann gießt man die Lösung vorsichtig in Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Wasser und krystallisiert ihn nach dem Trocknen mehrfach aus Eisessig um. Man erhält so die Nitrosäure in Form schwach gelb gefärbter Nadelchen vom Schmp.  $220-221^{\circ}$ . Ausbeute an Rohprodukt ca. 5 g, an reiner Säure 4.3 g.

Darstellung aus *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäure. Über die Gewinnung der *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäure durch Nitrieren der Dichlor-hydrozimtsäure ist schon an anderer Stelle berichtet worden<sup>1)</sup>. — Die Säure läßt sich auch auf folgendem Wege erhalten: Man versetzt 30 g *p*-Nitrozimtsäure-äthylester mit 100 g Eisessig und leitet in die Suspension so lange Chlor ein, bis der größte Teil des Esters in Lösung gegangen ist. Dann filtriert man, verdünnt das Filtrat mit Wasser, neutralisiert mit Soda und zieht mit Äther aus. Beim Verdunsten des mit Calciumchlorid getrockneten Äthers hinterbleibt das Chlorierungsprodukt als hellgelb gefärbtes Öl, welches auch nach tagelangem Stehen nicht erstarrt. Ausbeute ca. 37 g. Nach der Analyse des Öls liegt im wesentlichen der Ester der Dichlor-hydrozimtsäure vor.

0.1874 g Sbst.: 0.1972 g AgCl.

Ber. Cl 24.33. Gef. Cl 23.64.

Zur Verseifung des chlorierten Esters versetzt man 10 g davon mit ca. 100 g eines Gemisches von 2 Tln. Schwefelsäure, 3 Tln. Wasser und 5 Tln. Eisessig und erwärmt das Ganze etwa drei Tage lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbad. Beim Erkalten der Flüssigkeit Abscheidung eines Krystallgemenges, welches abgeseugt, mit Wasser gewaschen und aus Essigsäure umkrystallisiert wird.

Es lassen sich so zwei Körper isolieren: *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure vom Schmp.  $221^{\circ}$  und *p*-Nitro-dichlor-zimtsäure vom Schmp.  $180^{\circ}$ .

Analyse der *p*-Nitro-dichlorsäure. 0.1328 g Sbst.: 6.8 ccm N ( $22^{\circ}$  728 mm). — 0.1131 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

Ber. N 5.32, Cl 26.89.

Gef. » 5.53, » 26.28.

Durch Behandeln mit Äthylalkohol und Schwefelsäure läßt sich die Nitro-dichlorsäure in einen festen Äthylester vom Schmp.  $89^{\circ}$  (farblose Nadelchen) verwandeln. Der obige flüssige Ester gleicher Zusammensetzung ist wohl ein Gemenge stereoisomerer Formen.

Analyse des festen Esters. 0.1200 g Sbst.: 5.7 ccm N ( $22^{\circ}$ , 723 mm). — 0.0930 g Sbst.: 0.0913 g AgCl.

Ber. N 4.81, Cl 24.33.

Gef. » 5.09, » 24.27.

<sup>1)</sup> Vergl. P. Pfeiffer, B. 47, 1580 [1914]; s. a. Lipp und Naar, B. 19, 2646 [1886]; 24, 250 [1891].

Zur Salzsäure-Abspaltung erwärmt man 2 g der *p*-Nitro-dichlor-säure 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade mit 8 g Pyridin und verdünnt dann mit Wasser. Beim Ansäuern mit Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich nach einigen Stunden die *p*-Nitro-monochlorsäure in krystallinischer Form aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol: schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 220—221°. Ausbeute aus 41 g Ausgangsmaterial 20 g reine Monochlorverbindung.

Darstellung aus  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure-äthylester. Man übergießt 2 g des Esters (Darstellung siehe weiter unten) mit 14 g eines Verseifungsgemisches, bestehend aus 2 Tln. Schwefelsäure, 2 Tln. Eisessig und 3 Tln. Wasser, und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbad. Sobald der Ester vollständig in Lösung gegangen ist, läßt man die Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich dann in reichlicher Menge farblose Nadelchen aus, die abfiltriert und mit dem aus der Mutterlauge durch Wasserfällung erhaltenen Produkt vereinigt werden. Die rohe Säure wird durch Lösen in wäßriger Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 221°, die in Äther, Alkohol und Aceton gut löslich sind. Ausbeute ca. 1 g.

0.1186 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 726 mm). — 0.0938 g Sbst.: 0.0593 g AgCl.

Ber. N 6.15, Cl 15.60.

Gef. » 5.96, » 15.63.

## 2. *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure-methylester, $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.COOCH}_3$ .

Man leitet in die absolut-methylalkoholische Lösung von 2 g der *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure ca. 2 Stunden lang unter Erwärmen auf dem Wasserbad trocknen Chlorwasserstoff ein. Dann überläßt man das Reaktionsgemisch einige Stunden sich selbst, gießt es in Eiswasser, wäscht den ausgefallenen Ester mit wäßriger Soda und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um.

Feine, schwach gelb gefärbte Nadelchen, die bei 139—140° schmelzen; sie lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, auch sind sie in Methyl- und Äthylalkohol und in Äther gut löslich. Ausbeute an reinem Ester ca. 1.3 g.

0.1094 g Sbst.: 6 ccm N (25°, 727 mm). — 0.1071 g Sbst.: 0.0630 g AgCl.

Ber. N 5.80, Cl 14.69.

Gef. » 5.82, » 14.54.

## 3. *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure-äthylester, $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CCl.COOC}_2\text{H}_5$ .

Darstellung aus *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure. Man esterifiziert die Säure auf die übliche Weise mit Alkohol und Schwefelsäure und krystallisiert dann das Rohprodukt aus Alkohol um. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 113°.

Darstellung aus *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäureester. Man erhitzt eine Lösung von 5 g des flüssigen Esters (siehe unter 1) in 20 g Pyridin etwa 3 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbad. Verdünnt man nun mit Wasser, so scheidet sich ein Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Man saugt die Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und verdünntem Alkohol und krystallisiert sie aus Alkohol um.

Lange, schwach gelbstichige Nadeln, die bei 113° schmelzen. Gut löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. Ausbeute ca. 3 g. — Der feste Äthylester der *p*-Nitro-dichlor-hydrozimtsäure (siehe unter 1) gibt mit Pyridin die gleiche Verbindung.

0.1280 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 720 mm). — 0.0962 g Sbst.: 0.0531 g AgCl.

Ber. N 5.49, Cl 13.89.

Gef. » 5.60, » 13.65.

#### 4. *p*-Amino- $\alpha$ -chlor-zimtsäure, $p\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{COOH}$ .

Man löst 2 g *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure in 160 ccm konzentriertem, heißem Ammoniak und versetzt die siedend heiße Lösung mit einer siedenden Lösung von 18 g Ferrosulfat in 70 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst braun, alsdann unter heftigem Aufschäumen schwarz. Man erwärmt die Lösung noch 20 Minuten lang auf dem Wasserbad und läßt sie erkalten. Sobald sich der Eisenhydroxyd-Niederschlag abgesetzt hat, filtriert man die Flüssigkeit, läßt das Filtrat einige Zeit an der Luft stehen, filtriert wiederum und säuert mit Essigsäure an. Es scheidet sich dann aus der gelben Flüssigkeit ein hellfarbiger Niederschlag aus, den man absaugt und gut mit Wasser wäscht. Ausbeute aus 20 g Nitrosäure stark 13 g Reduktionsprodukt.

Krystallisiert man die rohe Aminosäure aus verdünntem, heißem Alkohol um, so erhält man glänzende, gelbstichige Blättchen, die bei ca. 219° braun werden, aber nicht schmelzen. In heißem Eisessig mit hellgelber Farbe, in heißem Alkohol fast farblos löslich. Beim Erkalten der heißen, wäßrigen Lösung Abscheidung der Aminosäure in Form glitzernder Blättchen. Gibt man zur wäßrigen Aufschlammung der Säure Ammoniakwasser oder Salzsäure, so tritt sofort Lösung ein.

0.0932 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 732 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

Ber. N 7.25, Cl 17.97.

Gef. » 7.09, » 18.21.

Das Chlorhydrat der Aminosäure scheidet sich aus der Lösung der Säure in heißer 20-prozentiger Salzsäure in schwach gelb gefärbten, flachen Nadeln aus. Sie lösen sich in Alkohol und heißem Eisessig; beim Erhitzen färben sie sich braun, schmelzen aber nicht.

0.0969 g Sbst.: 0.1181 g AgCl.

Ber. Cl 30.34. Gef. Cl 30.14.



[5. *p*-Acetylamino- $\alpha$ -chlor-zimtsäure,  
 $p\text{-CH}_3\text{.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CCl.COOH}$ .

Man erwärmt ein Gemisch von 1 g der Aminosäure und 10 g Essigsäureanhydrid etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad. Sobald sich die Aminosäure vollständig gelöst hat, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser und bringt das abgeschiedene Öl durch Erwärmen in Lösung. Dann filtriert man heiß, läßt das Filtrat erkalten, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus verdünntem Alkohol um.

Glänzende, hellgelbe Blättchen, die bei  $230^\circ$  schmelzen. Kaum löslich in Wasser, auch nicht auf Zusatz von Salzsäure; leicht löslich in wäßriger Soda.

0.1550 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

Ber. Cl 14.81. Gef. Cl 14.36.

6. *p*-Acetyloxy- $\alpha$ -chlor-zimtsäure,  
 $p\text{-CH}_3\text{.CO.O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CCl.COOH}$ .

Darstellung aus *p*-Amino- $\alpha$ -chlor-zimtsäure. Man erwärmt 4 g des salzsauren Salzes der Aminosäure mit 10 g 20-prozentiger Salzsäure und 25 ccm Wasser, bis vollständige Lösung eingetreten ist, filtriert, kühlt das Filtrat auf  $15^\circ$  ab und gibt zu dem ausgeschiedenen Krystallbrei des Chlorhydrats tropfenweise eine Lösung von 1.25 g  $\text{NaNO}_2$  in 25 ccm Wasser, bis die Diazotierung beendet ist. Man filtriert, erwärmt das Filtrat vorsichtig auf  $30\text{--}40^\circ$ , dann auf  $55^\circ$  und saugt den dunkelbraunen Niederschlag ab.

Die *p*-Oxy- $\alpha$ -chlor-zimtsäure bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei  $242^\circ$  unter Dunkelfärbung und Aufschäumen schmilzt. Spielend leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Aceton, wenig löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Ausbeute aus 7 g Aminosäure-chlorhydrat 4 g rohes und 3 g einmal umkristallisiertes Produkt.

0.1006 g Sbst.: 0.0699 g AgCl.

Ber. Cl 17.86. Gef. Cl 17.19.

Zur Acetylierung erwärmt man 1 g der rohen Oxyssäure mit 5 g Essigsäureanhydrid und etwas Tierkohle 3–4 Stunden lang zum Sieden; dann filtriert man die heiße Lösung, erwärmt sie mit dem dreifachen Volumen Wasser, filtriert sie wiederum und läßt das Filtrat erkalten. Ausscheidung langer, fast farbloser, flacher Nadeln, die man zur Reinigung aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0.5 g.

Man erhält so das Acetylderivat in Form benzolhaltiger Nadelchen vom Schmp.  $164\text{--}167^\circ$ , die an der Luft und beim schwachen Erhitzen ihren Benzolgehalt schnell verlieren. Gut löslich in Äther, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser.

Benzolbestimmung. 0.2402 g Subst. verloren bei ca. 80°: 0.0320 g an Gewicht.

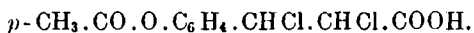
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH} + \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ . Ber. 13.95, gef. 13.32 % Benzol.

Benzolfreie Substanz. 0.1098 g Subst.: 0.0655 g AgCl. — 0.1302 g Subst.: 0.0776 g AgCl.

Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 14.76, 14.74.

Darstellung aus Acetyl-*p*-cumarsäure. Man versetzt 2 g Acetyl-*p*-cumarsäure, erhalten durch Behandeln von käuflicher *p*-Cumarsäure mit Essigsäureanhydrid, mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff, leitet in die Aufschlammung 3 Stunden lang einen kräftigen Chlorstrom ein und läßt das Ganze verschlossen über Nacht stehen. Dann filtriert man den Niederschlag ab (Ausbeute ca. 1.7 g) und krystallisiert ihn aus Benzol um.

Farblose Blättchen resp. Täfelchen, die bei 158—162° unter Bläschen-Entwicklung schmelzen. Beim Aufbewahren zersetzt sich der Körper allmählich; er färbt sich grau und entwickelt Chlorwasserstoff und Essigsäure. Die Analysen stimmen auf die Formel:



0.0954 g Subst.: 0.0974 g AgCl. — 0.1717 g Subst.: 0.1748 g AgCl.

Ber. Cl 25.63. Gef. Cl 25.24, 25.18.

Die Salzsäure-Abspaltung aus dem Dichlorid wird zweckmäßig mit Pyridin durchgeführt. Man erwärmt 1 g des Chlorids  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbad mit 6 g Pyridin, gießt die bräunlich gefärbte Flüssigkeit in Eiswasser und säuert mit Salzsäure an. Es entsteht ein feiner, gelblicher Niederschlag, der nach dem Trocknen auf Ton aus heißem Wasser, dann aus Benzol umkrystallisiert wird. Ausbeute nicht ganz 0.4 g.

Die so dargestellte Acetyloxy-chlor-zimtsäure ist identisch mit der nach dem erst erwähnten Verfahren erhaltenen Säure gleicher Zusammensetzung. Auch sie besteht aus benzolhaltigen, farblosen, flachen Nadelchen vom Schmp. 164—167°; eine Mischprobe beider Säuren zeigte keine Depression.

Benzolbestimmung. 0.1354 g Subst. gaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0.0182 g.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH} + \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ .

Ber. Benzol 13.95. Gef. Benzol 13.44.

Benzolfreie Substanz. 0.1392 g Subst.: 0.0803 g AgCl.

Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 14.27.

### 7. *allo-p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure, $p\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}.$

Die Darstellung der *allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure erfolgte nach Sudborough und James<sup>1)</sup> durch Abspaltung von Salzsäure aus der

<sup>1)</sup> Soc. 89, 107 [1906].

Dichlor-hydrozimtsäure und Trennung der nebeneinander entstehenden normalen und *allo*-Säure auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bariumsalze.

Die Nitrierung der *allo*-Chlor-zimtsäure muß sehr vorsichtig geschehen. Man trägt je 0.2 g der Säure (Schmp. 114°) in 5—6 Portionen in 2—3 ccm rauchender Salpetersäure von  $-10^{\circ}$  ein und gießt die Flüssigkeit, die eine dunkelrote Farbe angenommen hat, unter lebhaftem Umrühren in Eiswasser. Es fällt ein gelb gefärbter Niederschlag aus — Ausbeute 13 g aus 10 g Ausgangsmaterial —, den man mit Wasser wäscht und mit 10-prozentiger, wäßriger Soda behandelt. Der größte Teil des Reaktionsproduktes geht in Lösung, nur ein geringer Teil (1—2 g), der aus Dinitro-chlorstyrol besteht (siehe weiter unten), bleibt ungelöst. Man filtriert ab, fällt das Filtrat mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag zweimal aus siedender, vierfach verdünnter Salzsäure, dann noch einmal aus Benzol um. Ausbeute etwa 5 g.

Die reine *allo*-Nitrosäure bildet feine, fast weiße, asbestartige Nadelchen, die bei 153—154° schmelzen; sie ist gut löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und heißem Wasser.

0.1123 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $19^{\circ}$ , 720 mm). — 0.1078 g Sbst.: 0.0692 g AgCl. — 0.1208 g Sbst.: 0.0745 g AgCl<sup>1)</sup>.

Ber. N 6.16, Cl 15.60.

Gef. » 6.41, » 15.86, 15.25.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes wurde 1 g *allo*-Nitrosäure in wenig Wasser aufgeschlämmt; dann wurde so lange  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge hinzugegeben, bis die Substanz gelöst war. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung schied sich das Kaliumsalz in Form feiner, glänzender Nadelchen aus. Ausbeute 0.8 g. Sehr leicht löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol.

0.0993 g bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure: 0.0331 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. K 14.68. Gef. K 14.90.

Die Umlagerung der *allo*-Nitrosäure in die isomere normale Säure ließ sich glatt mit salzsaurem Pyridin durchführen. Eine Lösung von 0.1 g der *allo*-Säure in reinem Pyridin wurde mit 0.3 g salzsaurem Pyridin versetzt und 7 Stunden lang auf dem Wasserbad im Kölbchen mit Steigrohr erwärmt; dann wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand gab auf Zusatz von Salzsäure ein weißes Krystallpulver, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser schöne, schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 217—222° bildete. Eine Mischprobe des Umlagerungsproduktes mit der normalen *p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure vom Schmp. 220° gab keine Depression.

<sup>1)</sup> Eine dritte Substanzprobe von gleichem Schmelzpunkt gab einen um 0.8 % zu hohen Chlorgehalt.

8. *allo-p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}\text{Cl}\cdot\text{COOCH}_3$ .

Man leitet in eine Lösung von 2 g der *allo*-Säure in absolutem Methylalkohol unter Erwärmen auf einem schwach siedenden Wasserbad ca. 2 Stunden lang trockene Salzsäure ein, indem man das Reaktionsgemisch gegen Lichtzutritt schützt. Dann läßt man die Flüssigkeit noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt sie in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 10-prozentiger, kalter, wäßriger Soda und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um.

Ausbeute an reinem Ester ca. 1 g. Lange, flache, gelbstichige Nadeln vom Schmp. 81—82°, die sich in Äther und Benzol leicht, in Alkohol gut lösen.

0.0895 g Sbst.: 5 ccm N (17.5°, 729 mm). — 0.1014 g Sbst.: 0.0602 g AgCl.

Ber. N 5.81, Cl 14.70.

Gef. » 6.14, » 14.68.

9. *allo-p*-Nitro- $\alpha$ -chlor-zimtsäure-äthylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}\text{Cl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Die Darstellung des Äthylesters der *allo*-Säure entspricht ganz der des Methylesters der Reihe. Auch hier muß man, um Umlagerung zu vermeiden, das Reaktionsgemisch vor Lichtzutritt schützen. Ausbeute an rohem Ester ca. 1.5 g aus 1.5 g Ausgangsmaterial.

Der reine, aus Alkohol umkrystallisierte Ester bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Blättchen resp. kleine, durchsichtige Täfelchen, die bei 67—68° schmelzen; sie lösen sich leicht in Äther und Benzol, gut in Alkohol.

0.1053 g Sbst.: 0.0583 g AgCl.

Ber. Cl 13.89. Gef. Cl 13.69.

Die Umlagerung des *allo*-Esters in den isomeren normalen Ester erfolgt sehr glatt in alkoholischer Lösung im Sonnenlicht. 0.5 g des *allo*-Esters wurden in alkoholischer Lösung einen Tag lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Dann wurde die Lösung in Eiswasser gegossen und der abgeschiedene Niederschlag vom Schmp. 111—112° einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Es entstanden schwach gelb gefärbte Nadelchen des normalen Esters vom Schmp. 113°.

Auch in festem Zustand läßt sich der *allo*-Ester leicht in die normale Form umlagern. Als eine Probe davon einige Nachmittage hindurch dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt worden war, waren die Krystalle matt geworden; der Schmelzpunkt war auf 85—100° gestiegen. Aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes schieden sich schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 112° aus; die Mutterlauge gab in der Hauptsache ebenfalls Nadeln des normalen

Esters und nur in sehr geringer Menge Täfelchen der unveränderten *allo*-Verbindung.

10. *allo-p*-Acetylamino- $\alpha$ -chlor-zimtsäure,  
 $p\text{-CH}_3\text{.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CCl.COOH}$ .

Man versetzt die siedende Lösung von 5 g *allo*-Nitro-chlor-zimtsäure in 400 ccm 12 $\frac{1}{2}$ -prozentigem, wäßrigem Ammoniak mit einer siedenden Lösung von 46.5 g Ferrosulfat in 250 ccm Wasser. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbad, filtriert, läßt das Filtrat einige Zeit stehen (Abscheidung von Eisenhydroxyd), filtriert wiederum, dampft das Filtrat weitgehend ein und säuert mit Essigsäure an. Die Aminosäure scheidet sich so als dunkelbraunes Pulver aus.

Durch Ausfällen der Essigesterlösung mit Benzol oder durch direktes Umkrystallisieren aus Essigester läßt sich die rohe Aminosäure einigermaßen reinigen. Sie bildet dann ein bräunlich-gelbes Pulver, welches sich in Essigester und Aceton gut löst.

5.80 mg Sbst.: 0.355 ccm N (17°, 706 mm).

Ber. N 7.09. Gef. N 6.69.

Zur näheren Charakterisierung führt man die *allo*-Aminosäure zweckmäßig in ihr gut krystallisiertes Acetylderivat über.

4 g der Aminosäure werden mit 15.5 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt; dann wird das Reaktionsprodukt in nicht zu viel Wasser gegossen und das Ganze so lange erwärmt, bis eine fast klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten des heißen Filtrats scheidet sich ein bei 185—190° schmelzendes Produkt aus, welches durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt wird. Die reine *allo*-Acetylamino-chlor-zimtsäure bildet glänzende, gelbliche Blättchen vom Schmp. 197—198°. Ausbeute ca. 1.2 g an reiner Säure.

3.39 mg Sbst.: 0.185 ccm N (20°, 711 mm). — 0.1670 g Sbst.: 0.0966 g AgCl.

Ber. N 5.88, Cl 14.82.

Gef. > 5.95, > 14.31.

Die *allo*- und die normale Acetylamino-chlor-zimtsäure (Schmelzpunkt der letzteren 230°) unterscheiden sich ganz charakteristisch in ihrer Löslichkeit; so lösen sich 0.02 g der *allo*-Säure beim Erwärmen glatt in 2 ccm Wasser, während 0.02 g der normalen Säure von 2 ccm siedendem Wasser nur in minimaler Menge gelöst werden. Aus der heißen, wäßrigen Lösung der *allo*-Säure krystallisiert die gelöste Substanz beim Erkalten in reichlicher Menge wieder aus.

11.  $p,\omega$ -Dinitro- $\alpha$ -chlor-styrol,  $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CCl.NO}_2$ .

Darstellung aus der normalen und *allo*-Chlor-zimtsäure.

Wie schon oben erwähnt, entsteht Dinitro-chlor-styrol als Nebenprodukt bei der Nitrierung der *allo*- $\alpha$ -Chlor-zimtsäure. Zur Reinigung

wird das Rohprodukt aus Aceton umkrystallisiert. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 150—153°.

Probe 1. 0.1127 g Sbst.: 11.8 ccm N (17.5°, 721 mm). — 0.1020 g Sbst.: 0.0618 g AgCl.

Ber. Cl 15.52, N 12.26.

Gef. » 14.99, » 11.67.

Die absoluten Werte für Cl und N sind etwas zu tief; Atomverhältnis Cl : N = 1 : 1.97.

Probe 2. 0.1506 g Sbst.: 0.0937 g AgCl.

Ber. Cl 15.52. Gef. Cl 15.39.

Bei der Nitrierung der normalen  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure bildet sich Dinitro-chlor-styrol nur dann, wenn man die rauchende Salpetersäure statt in der Kälte (siehe weiter oben) bei 20—25° einwirken läßt. Aus 2 g Chlor-zimt-säure und 15 ccm rauchender Salpetersäure wurden so 0.2 g Nitro-chlor-zimtsäure und 0.7 g Dinitro-chlor-styrol erhalten; Trennung der Komponenten mit wäßriger Soda; Umkrystallisieren des Rohproduktes aus wäßrigem Aceton. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 150—153°.

Der Styrolkörper ist leicht löslich in Aceton und Essigester, gut löslich in Methylalkohol, Benzol und Eisessig, kaum löslich in Ligroin. Beim oxydativen Abbau mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht *p*-Nitro-benzoesäure vom Schmp. 236°.

#### Synthese aus *p*, $\omega$ -Dinitro-styrol.

*p*,  $\omega$ -Dinitro-styrol wurde durch Behandeln von *p*-Nitro-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten<sup>1)</sup>. Auf je 1 g Substanz wurden 15 ccm rauchender Salpetersäure angewandt. Ausbeute aus 15 g Nitro-zimtsäure 3.4 g aus Aceton umkrystallisiertes Dinitro-styrol. Schmp. 199—202°.

Zur Chlorierung leitet man in eine Lösung von 6.2 g Dinitro-styrol in 450 ccm heißem Chloroform 4 Stunden lang einen starken Chlorstrom ein. Dann stellt man das Reaktionsgemisch etwa 4 Stdn. hindurch in direktes Sonnenlicht, leitet wiederum 3 Stunden lang Chlor ein und läßt über Nacht stehen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Behandeln mit Äther partiell erstarrt. Er wird gut auf Ton abgepreßt und aus Benzol mit Ligroin umgefällt. Ausbeute 4.5 g.

Der Schmelzpunkt des reinen Chlorids, dessen Analyse auf die Formel  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{NO}_2$  stimmt, liegt bei 72—74°;

<sup>1)</sup> Über die Darstellung des Dinitro-styrols aus *p*-Nitro-zimtsäure und Salpeterschwefelsäure siehe Friedländer und Mähly, A. 229, 224 [1885].

hellgelbstichiges, krystallinisches Pulver, welches sich sehr leicht in Benzol, Aceton und Eisessig löst.

0.1542 g Sbst.: 0.1638 g AgCl.

Ber. Cl 26.76. Gef. Cl 26.28.

Schüttelt man 1 g des mit etwas Alkohol angefeuchteten Chlorids 3 Stunden lang mit 25 ccm 10-prozentiger Natronlauge, so wird 1 Mol Salzsäure abgespalten. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es aus Aceton um. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 150—153°, die identisch mit dem oben beschriebenen Dinitro-chlor-styrol sind.

0.1780 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

Ber. Cl 15.52. Gef. Cl 15.10.

b) Derivate der normalen und *allo-α*-Brom-zimtsäure.

1. *p*-Nitro-*α*-brom-zimtsäure,  $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CBr.COOH}$ .

Die stereoisomeren *α*-Brom-zimtsäuren wurden aus der Dibromhydrozimtsäure durch Einwirkung der berechneten Menge alkoholischen Kalis erhalten. Die Trennung der beiden Säuren geschah mit Hilfe der Bariumsalze<sup>1)</sup>. Die normale Brom-zimtsäure bildet lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 130—131°, die isomere *allo*-Säure glänzende Blättchen, die bei 120—121° schmelzen.

Zur Darstellung der *p*-Nitro-*α*-brom-zimtsäure trägt man 5 g der normalen *α*-Brom-zimtsäure in kleinen Portionen in 75 ccm auf  $-10^\circ$  abgekühlter, rauchender Salpetersäure ein, und gießt dann in Eiswasser. Den weißen Niederschlag (Ausbeute 5 g) krystallisiert man aus heißem Wasser um. Man erhält feine, asbestartige Nadelchen von schwach gelber Farbe, die bei 210° schmelzen und sich in Äther, Alkohol, siedendem Wasser und siedendem Benzol gut lösen. Die Säure ist offenbar identisch mit der von C. Müller<sup>2)</sup> auf anderem Wege erhaltenen sogenannten *b-p*-Nitro-brom-zimtsäure vom Schmp. 205°. Für den Äthylester seiner Säure gibt C. Müller den Schmp. 93° an; wir erhielten beim Verestern unseres Nitrierungsproduktes (mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure) einen Äthylester vom Schmp. 94—94.5°.

0.1262 g Sbst.: 6 ccm N (18.5°, 724 mm). — 0.1274 g Sbst.: 0.0887 g AgBr.

Ber. Br 29.41, N 5.14.

Gef. » 29.63, » 5.17.

<sup>1)</sup> Sudborough und Thompson, Soc. 83, 673 [1903].

<sup>2)</sup> A. 212, 131 [1882]; s. a. Naar, B. 24, 250 [1891].

2. *p*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ .

Man leitet in eine Lösung von 2 g *p*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure in absolutem Methylalkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2 Stunden lang trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt es in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 10-prozentiger Soda und krystallisiert ihn aus Methylalkohol um. Ausbeute ca. 1.5 g. Fast farblose Nadeln, die bei ca. 128° weich werden und bei 131—132° schmelzen. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Methyl- und heißem Äthylalkohol.

0.1250 g Subst.: 0.0820 g AgBr.

Ber. Br 27.97. Gef. Br 27.92.

3. *allo-p*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure,  $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{COOH}$ .

Man löst je 0.1 g der *allo*- $\alpha$ -Brom-zimtsäure in drei Portionen in ca. 2 ccm rauchender Salpetersäure von -10°, gießt die dunkelrote Flüssigkeit in Eiswasser und wiederholt den Versuch in gleicher Weise, bis etwa 10 g der Säure nitriert sind. Dann saugt man den Niederschlag ab — Ausbeute ca. 13 g aus 10 g Ausgangsmaterial —, wäscht ihn mit Wasser und behandelt ihn bei gewöhnlicher Temperatur mit 10-prozentiger wäßriger Soda. Es bleibt ein Rückstand von etwa 1 g Dinitro-brom-styrol; das Filtrat gibt auf Zusatz von Salzsäure ein gelbes Produkt, das in der Hauptsache aus der gesuchten *allo*-Nitro-brom-zimtsäure besteht. Man krystallisiert die Säure zweimal aus heißer, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnter, Salzsäure und dann noch einmal aus Benzol um. Sie bildet so feine, verfilzte, schwach gelbstichige Nadelchen, die bei 146—148° schmelzen, aber schon einige Grade vorher weich werden<sup>1)</sup>. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und heißem Benzol, gut löslich in heißem Wasser.

Die Säure ist offenbar identisch mit der von C. Müller<sup>2)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Modifikation der *p*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure, deren Schmelzpunkt zu 146° angegeben wird.

0.1262 g Subst.: 6.2 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1029 g Subst.: 0.0708 g AgBr.

Ber. Br 29.41, N 5.14.

Gef. » 29.28, » 5.33.

Durch ca. 6-stündiges Erhitzen in Pyridinlösung mit der 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-fachen Menge bromwasserstoffsäuren Pyridins läßt sich die *allo*-Säure partiell in die isomere normale Säure umlagern.

<sup>1)</sup> Beim fraktionierten Krystallisieren der Säure vom Schmp. 146—148° aus Wasser wurden in einigen Fällen breite, flache Nadeln vom Schmp. ca. 158° erhalten.

<sup>2)</sup> C. Müller, l. c.



4. *allo-p*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CBr.COOCH}_3$ .

Man leitet in eine Lösung von 2 g der *allo*-Säure in absolutem Methylalkohol etwa 2 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur trocknen Chlorwasserstoff ein, indem man das Reaktionsgemisch vor Lichtzutritt schützt. Dann gießt man die Lösung vorsichtig in Eiswasser, saugt den schwach gelb gefärbten Niederschlag ab, wäscht ihn mit eiskalter Sodalösung und krystallisiert ihn aus gewöhnlichem Methylalkohol um. Ausbeute an reinem Ester 1 g. Lange, flache, schwach gelbstichige, glänzende Nadeln, die bei 79—81° schmelzen. Gut löslich in Benzol, Äther, Methylalkohol und Äthylalkohol.

0.1103 g Sbst.: 0.0713 g AgBr.

Ber. Br 27.97. Gef. Br 27.51.

Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von reinem *allo*-Ester in Methylalkohol einige Tage lang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so scheiden sich farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 126—127° ab; in ihnen liegt im wesentlichen der isomere normale Ester (Schmp. 131—132°) vor; eine Mischprobe des umgelagerten und des normalen Esters gab keine Depression.

5.  $p,\omega$ -Dinitro- $\omega$ -brom-styrol,  $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH:CBr.NO}_2$  <sup>1)</sup>.

Wie unter 3 angegeben, entsteht dieser Körper als Nebenprodukt bei der Nitrierung der *allo*- $\alpha$ -Brom-zimtsäure. Umkrystallisieren des mit Wasser gut gewaschenen Rohprodukts aus Aceton. Bräunliche Tafeln vom Schmp. 134—136°; leicht löslich in Aceton, gut löslich in heißem Benzol, Chloroform und Essigester.

0.1524 g Sbst.: 14.25 ccm N (22°, 717 mm). — 0.1328 g Sbst.: 0.0904 g AgBr.

Ber. Br 29.28, N 10.26 }  
 Gef. » 28.97, » 9.92 } Br: N = 1 : 1.96.

c) Derivate der normalen und *allo*-Dibrom-zimtsäure.

1. *p*-Nitro-dibrom-zimtsäure,  $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CBr:CBr.COOH}$ .

Durch Einwirkung von Brom auf Phenyl-propionsäure entstehen neben einander die normale und die *allo*-Dibrom-zimtsäure <sup>2)</sup>, und zwar wird, bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel, die normale Säure in überwiegender Menge erhalten. Trennung der beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin. Die normale Säure bildet weiße Blättchen vom Schmp. 139°, die *allo*-Säure hellgelbe Nadeln vom Schmp. 100°.

<sup>1)</sup> Über eine andere Darstellung dieses Körpers siehe Thiele und Haeckel, A. 325, 15.

<sup>2)</sup> Roser und Haselhoff, A. 247, 139 [1888].

Zur Nitrierung trägt man 5 g der normalen Dibrom-zimtsäure in kleinen Portionen in 75 ccm rauchender Salpetersäure von  $-10^{\circ}$  ein; dann gießt man die Lösung in Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus wenig Eisessig um. Kleine, glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei  $180^{\circ}$  schmelzen. Gut löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Aceton. Ausbeute an reiner Säure 3 g.

0.1916 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $21^{\circ}$ , 716 mm).

Ber. N 4.00. Gef. N 4.11.

Die so erhaltene Nitro-dibrom-zimtsäure ist nach Schmelzpunkt und Löslichkeit identisch mit der von Drewsen<sup>1)</sup> durch Addition von Brom an *p*-Nitrophenyl-propionsäure dargestellten Verbindung vom Schmp.  $179-180^{\circ}$ . Der Äthylester der nitrierten Dibrom-zimtsäure, gewonnen durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure, schmilzt bei  $85^{\circ}$ ; er stimmt also mit dem von Drewsen beschriebenen Bromadditionsprodukt an *p*-Nitrophenyl-propionsäureester vom Schmp.  $85-86^{\circ}$  überein.

2. *p*-Nitro-dibrom-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CBr:CBr.COOCH}_3$ .

Einleiten von trockener Salzsäure in die siedende, methylalkoholische Lösung der *p*-Nitro-dibrom-zimtsäure. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Methylalkohol. Feine, fast farblose Nadelchen vom Schmp.  $92-92.5^{\circ}$ ; leicht löslich in Äther, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol.

0.1030 g Sbst.: 0.1037 g AgBr.

Ber. Br 43.83. Gef. Br 42.85.

3. *allo-p*-Nitro-dibrom-zimtsäure,  $p\text{-O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CBr:CBr.COOH}$ .

Man löst *allo*-Dibrom-zimtsäure in Portionen von je 0.05 g in je 1—2 ccm auf  $-10^{\circ}$  abgekühlter rauchender Salpetersäure und gießt die blutrote Flüssigkeit vorsichtig in Eiswasser. Dann saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn gut mit Wasser und krystallisiert ihn aus wenig Eisessig um.

Kleine, gelbe, glänzende Blättchen oder auch (bei sehr langsamer Krystallisation) klare, durchsichtige, gelbe Krystalle mit meist rhombischer Umgrenzung, deren Schmelzpunkt bei  $166-168^{\circ}$  liegt. Eine Mischprobe der *allo*-Säure und der isomeren normalen Säure (Schmp.  $180^{\circ}$ ) schmilzt bei  $142-152^{\circ}$ , zeigt also starke Depression.

<sup>1)</sup> A. 212, 157 [1882].

0.1460 g Sbst.: 5.2 ccm N (15.5°, 722 mm). — 0.2921 g Sbst.: 0.3113 g AgBr.

Ber. Br 45.58, N 3.99.

Gef. » 45.35, » 3.93.

Erwärmt man die *allo*-Nitrosäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit konzentrierter Schwefelsäure und gießt dann die tiefgelbe Lösung in Wasser, so scheidet sich sofort ein tiefgelber Niederschlag aus, der in wäßriger Soda unlöslich ist, also wohl aus Nitro-dibrom-indon besteht. Die normale Nitro-dibrom-zimtsäure zeigt diese Reaktion nicht; sie wird aus der heißen Schwefelsäurelösung unverändert zurückerhalten.

4. *allo-p*-Nitro-zimtsäure-methylester,  
 $p\text{-O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot\text{COOCH}_3$ .

Wird genau so wie der Methylester der normalen *p*-Nitro-dibrom-zimtsäure dargestellt. Er bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine, schwach gelbstichige Nadeln, die bei 107—108° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Die Mischprobe des Methylesters der *allo*-Säure (Schmp. 107—108°) und des Methylesters der normalen Säure (Schmp. 92—92.5°) zeigt starke Depression: sie schmilzt bei 71—75°; die beiden Ester sind also sicher verschiedenen von einander.

0.1356 g Sbst.: 0.1387 g AgBr.

Ber. Br 43.83. Gef. Br 43.52.

Zürich, Chemisches Universitätsinstitut, im April 1914.

253. Ad. Paira: Über Ferriverbindungen einiger Oxyssäuren der Fettreihe. I.

(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Prof. Weinland hat im Anschluß an seine interessanten Arbeiten über komplexe Ferri- und Chromisalze Ende vorigen Jahres Eisenverbindungen der Salicylsäure beschrieben<sup>1)</sup> und gezeigt, daß sich von dieser Säure zwei Reihen von Verbindungen ableiten, nämlich die Salze der Disalicylato-ferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{<C(=O)OO})_2]\text{H}$  und der Trisalicylato-ferrisäure,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{<C(=O)OO})_3]\text{H}_3$ .

<sup>1)</sup> A. 400, 219.