

## Über *o-p*-Dinitrozimmtsäure

von

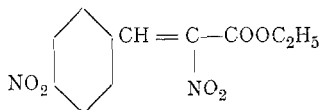
P. Friedländer und R. Fritsch.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums  
zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1902.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns eine Reihe von Versuchen angestellt,<sup>1</sup> um durch Einwirkung von Salpetersäure auf die drei bekannten *o*-, *m*-, *p*-Nitrozimmtsäuren zu im Benzolkern substituierten Dinitrozimmtsäuren zu gelangen. In der That wurde hierbei, besonders glatt namentlich bei den *m*- und *p*-Nitrozimmtsäuren, auch ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt.

Die Untersuchung dieser Dinitrozimmtsäuren (respective Dinitrozimmtsäureäther) ergab das unerwartete Resultat, dass die Nitrogruppe nicht ein Wasserstoffatom des Benzolkernes, sondern der ungesättigten Seitenkette ersetzt, so dass der beispielsweise aus *p*-Nitrozimmtsäureäther entstehende Dinitroäther die Formel



besitzt.

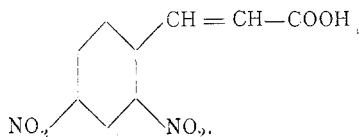
Es konnte also damals auf diesem Wege eine Kernsubstitution nicht erzielt werden.

Nachdem nun vor kurzem die Darstellung des bisher unbekanntes *o-p*-Dinitrobenzaldehyds gelungen war, wurden die Versuche wieder aufgenommen und führten, wie zu er-

<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 229, 203.

warten, bei Anwendung der Perkin'schen Reaction mit Leichtigkeit zu der gesuchten *o-p*-Dinitrozimmtsäure, die wir im folgenden durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisieren.

***o-p*-Dinitrozimmtsäure:**



Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt entsprechend der größeren Reactionsfähigkeit des *o-p*-Dinitrobenzaldehyds leichter und schneller als die der Zimmtsäure aus Benzaldehyd. Es ist sogar zweckmäßig, um die Bildung von harzartigen Körpern zu vermeiden, die Dauer der Reaction abzukürzen und bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten. Wir verfahren in folgender Weise:

10 g *o-p*-Dinitrobenzaldehyd wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 10 g wasserfreiem essigsäuren Natron 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler im Ölbade auf 160° C. erhitzt; man entfernte hierauf den Überschuss des Essigsäureanhydrids durch Erwärmen des Reactionproductes am Wasserbade, löste den Rückstand in heißem Wasser unter Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction, kochte kurze Zeit mit Thierkohle und säuerte das heiße Filtrat mit Salzsäure an.

Die Dinitrozimmtsäure scheidet sich beim Erkalten in gelblichbraunen Krystallen ab, die durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser oder Toluol leicht vollkommen gereinigt werden können. Die Substanz bildet so hellgelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkte 179° C.

Sie ist in heißem Wasser und heißem Benzol, in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Die Verbindung ist eine starke Säure, welche sich in der Wärme in essigsäurem Natron löst.

Analysen:

0·1592 g Substanz gaben 0·2677 g CO<sub>2</sub> und 0·0402 g H<sub>2</sub>O.

0·1067 g Substanz gaben bei 28° C. und 756 mm 11·9 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2CH=CH.COOH$
C .....	45·80	45·37
H .....	2·74	2·52
N .....	12·18	11·77

Das Natronsalz bildet in Wasser leicht lösliche, bräunliche Kryställchen, die in Kochsalzlösung fast unlöslich sind.

Leicht löslich sind ferner das Kalium- und Ammoniumsalz.

Das Bariumsalz krystallisiert in ziemlich leicht löslichen, gelblichen Nadeln; die Analyse des bei 120° C. getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0·4074 g Bariumsalz gaben 0·1529 g  $BaSO_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ba .....	22·61	22·09

Das Silbersalz krystallisiert aus heißem Wasser in schwer löslichen, gelblichen Nadelchen von der Zusammensetzung:  $C_9H_5O_6N_2Ag$ .

0·3071 g Silbersalz gaben 0·1267 g  $AgCl$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Ag .....	31·30	31·27

Das Zinksalz bildet in Wasser leicht lösliche Nadelchen.

Die Blei-, Eisen-, Mangan-, Cobaltsalze bilden amorphe unlösliche Niederschläge.

Sämmtliche Salze verpuffen beim Erhitzen in trockenem Zustande und müssen auf nassem Wege analysiert werden.

Der Äthyläther der *o-p*-Dinitrozimmtsäure wurde in üblicher Weise durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung erhalten.

Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Alkohol. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 94° C.

Stickstoffbestimmung:

0·1202 g Substanz gaben bei 21° C. und 752 mm B. 11·8 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	10·68	11·04

Der ungesättigte Charakter der Dinitrozimmtsäure documentiert sich in dem Verhalten der Säure gegen Brom, doch wird dasselbe wesentlich langsamer addiert als bei Zimmtsäure. Erst bei mehrtägigem Stehen in einer Bromatmosphäre tritt die berechnete Gewichtszunahme ein unter Bildung von Dinitrozimmtsäuredibromid. Denselben, wenn auch nicht ganz so stark verzögernden Einfluss übt bekanntlich bereits die Anwesenheit einer Nitrogruppe auf die Seitenkette aus, und V. Drewsen<sup>1</sup> fand, dass *p*-Nitrophenylpropionsäure in Bromdampf statt vier nur zwei Atome Brom aufnimmt.

Zur Darstellung der Säure wurde feingepulverte Dinitrozimmtsäure in flacher Schicht mehrere Tage im Exsiccator Bromdämpfen ausgesetzt, bis die berechnete Gewichtszunahme erreicht war. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct hierauf in essigsäurem Natron gelöst, die Säure aus dem Filtrat ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so große gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 212°, die sich in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht lösen. Das Brom scheint in der Verbindung sehr locker gebunden zu sein, da die Säure schon durch heißes Wasser allmählich angegriffen wird. Infolgedessen wurden auch bei der Analyse keine scharfen Zahlen erhalten.

0·2269 g Substanz gaben 0·2055 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHBr·CHBr·COOH	Gefunden
Br .....	39·15	38·38

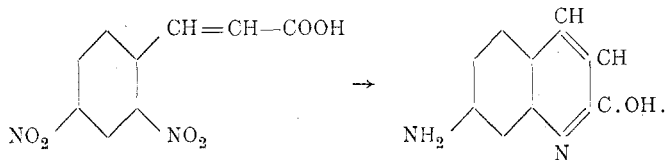
<sup>1</sup> Liebig's Annalen, 112, 150.

Bei Zugabe von etwas Natronlauge zur alkoholischen Lösung tritt schon in der Kälte eine sofortige Abspaltung von Bromnatrium ein. Die hierbei entstehende Dinitrophenylpropionsäure wurde nicht näher untersucht. Im Vergleich zur *p*-Nitrozimmtsäure zeigt die Dinitrozimmtsäure auch gegen Salpeterschwefelsäure ein wesentlich indifferenteres Verhalten. Eine Nitrierung der Seitenkette findet unter gleichen Bedingungen hier nicht statt; die Säure bleibt vielmehr in der Kälte unangegriffen.

Die Reduction der Dinitrozimmtsäure führt unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu wesentlich verschiedenen Resultaten.

Bei der Einwirkung von Eisenvitriol und Ammoniak, respective Soda war die Entstehung einer Diamidozimmtsäure zu erwarten, die aber sehr leicht zersetzlich (oxydabel) zu sein scheint. Aus dem alkalilöslichen Reduktionsproducte, das einen rothbraunen amorphen Niederschlag darstellt, konnten wir einen kristallisierbaren Körper nicht isolieren.

Glatter verläuft die Reduction in saurer Lösung, wobei allerdings gleichzeitig eine Abspaltung von Wasser einzutreten scheint. Das Reactionsproduct dürfte als Amidocarbostyryl aufzufassen sein:



Trägt man Dinitrozimmtsäure in eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in etwas rauchender Salzsäure bei Gegenwart von etwas metallischem Zinn ein und erwärmt nach Beendigung der lebhaften Reaction noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt auf Zusatz von überschüssiger rauchender Salzsäure die sirupöse Lösung in der Kälte zu einem Brei fast farbloser Krystalle, die abgesaugt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure vollständig von Zinn befreit werden. In Wasser lösen sich dieselben leicht; Natriumacetat oder Soda fällt aus der Lösung eine Base, in welcher die Anwesenheit einer Amidogruppe durch Diazotieren leicht nachzuweisen ist. Zur Reinigung

lässt sich dieselbe aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet dann farblose, sich allmählich etwas röthlich färbende, lange Nadeln, welche erst oberhalb 250° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sowie heißem Wasser, schwer löslich in kaltem. Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

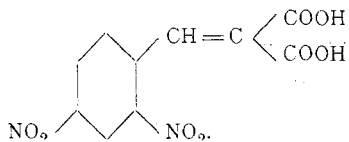
0·2698 g Substanz = 0·6753 g CO<sub>2</sub> und 0·1263 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
C.....	67·9	67·5
H.....	5·0	5·2

Mit Säuren bildet die Verbindung gut krystallisierende Salze, in denen sie zweibasisch auftritt. Dagegen sind die auch im Carbostryl bereits schwach entwickelten sauren Eigenschaften der Hydroxylgruppe hier nicht mehr zu constatieren. Amidocarbostryl löst sich in Natronlauge nicht leichter als in Wasser. Die Untersuchung der Verbindung wird fortgesetzt.

#### Dinitrobenzmalonsäure:



Die Bildung dieser Verbindung erfolgt auffallend leicht und quantitativ bei der Einwirkung von Dinitrobenzaldehyd auf Malonsäure bei Gegenwart von etwas Eisessig.

Man erwärmt gleiche Theile Dinitrobenzaldehyd und Malonsäure mit dem halben Gewichtstheile Eisessig auf dem Wasserbade circa 1/2 Stunde, bis eine Probe in kaltem Wasser vollkommen löslich ist, verdünnt hierauf mit Wasser und scheidet die gebildete Benzmalonsäure durch Zusatz von rauchender Salzsäure in der Kälte ab.

Die zunächst ölig ausfallende Säure erstarrt beim Umrühren krystallinisch und wird zur völligen Reinigung aus

wenig Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert.

Man erhält so außerordentlich feine, fast farblose Krystalle, welche sich beim Absaugen filzartig zusammenlegen.

Die Säure ist in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Sie schmilzt wasserhaltig bei 49° C. und verliert beim Erhitzen auf circa 150° C. allmählich Kohlensäure. Die Zersetzung erfolgt schwieriger als die der Benzalmalonsäure und nicht so glatt.

Die entstehende Dinitrozimmtsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt etc. identifiziert.

Die Benzalmalonsäure krystallisiert mit einem Molecül Wasser, welches sie erst beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure abgibt, und schmilzt dann wasserfrei bei 167°.

Verbrennung:

Substanz: 0·2012 g = 0·2968 g CO<sub>2</sub>.

0·2074 g = 0·3068 g CO<sub>2</sub> und 0·051 H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden	
C . . . . .	40·00	40·23	40·33
H . . . . .	2·66	—	2·73

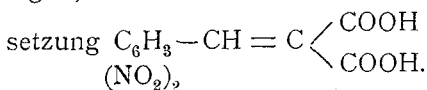
Wasserbestimmung:

Substanz: 0·1348 g verloren 0·0068 HO<sub>2</sub>.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H <sub>2</sub> O . . . . .	6·0	5·05

Wie sich aus der Titration der Säure mit Natronlauge ergibt, ist sie zweibasisch und entspricht der Zusammen-



Analyse:

Substanz: 0·4817 g verbraucht zur Titration: 27·00 cm<sup>3</sup> NaOH  
(1 cm<sup>3</sup> = 0·00494 g NaOH).

In 100 Theilen:

Gefunden Verbrauch an NaOH <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 27·6	Berechnet für Verbrauch an NaOH <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 27·5
---	--

Das Bariumsalz der Säure ist durch seine Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichnet; versetzt man eine mit Ammoniak genau neutralisierte Lösung der Säure in Wasser mit Chlorbarium, so scheidet sich in der Kälte zunächst nichts aus, beim Erwärmen auf 80 bis 90° C. beginnt die Abscheidung fast farbloser, glänzender Nadelchen des Bariumsalzes, das, einmal abgeschieden, in Wasser außerordentlich schwer löslich ist und auch von Essigsäure nur langsam zersetzt wird.

Das bei 110° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salz enthält noch ein Molecül Krystallwasser, das erst bei 140° C. entweicht. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz: 0·3137 g, gefunden 0·1666 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_4N_2O_8Ba + 1H_2O$ <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 31·48	Gefunden <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 31·49
Ba . . . . .		

Wasserbestimmung:

0·5033 g verloren bei 140° 0·0024 g.

In 100 Theilen:

	Berechnet <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 4·13	Gefunden <hr style="width: 80%; margin: 0 auto;"/> 4·76
H <sub>2</sub> O . . . . .		

Das Silbersalz bildet schwer lösliche, gelblichweiße Nadelchen, die sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren lassen.

Für die Darstellung des Diäthyläthers der Säure verfahren wir nach der von Knövenagel vorgeschlagenen Methode und erwärmten Dinitrobenzaldehyd mit Malonsäureäthyläther unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade.

Nach achtstündigem Erwärmen erstarrt die Masse zu einem Brei von gelblichen Krystallen, welche abgesaugt, mit



542 P. Friedländer und R. Fritsch, Über *o-p*-Dinitrozimmtsäure.

Äther gewaschen und zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $97^{\circ}$  C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

$0.2261 \text{ g} = 16.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$  bei  $19^{\circ}$  und  $752 \text{ mm}$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N .....	8.28	8.44

---