

84. Ludwig Diehl und Alfred Einhorn: Ueber einige Derivate der Orthoamidophenylvaleriansäure.

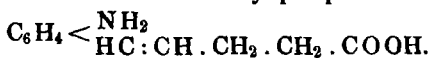
(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im XIII. Band dieser Berichte, Seite 423 f., theilen v. Baeyer und Jackson Versuche mit, welche sie angestellt haben, um die normale Phenylvaleriansäure in der Orthostellung zu amidiren und durch Abspaltung von Wasser aus der Amidosäure eine ringförmig geschlossene Verbindung herzustellen. Diese Versuche führten jedoch nicht zu einem achtgliedrigen Atomringe, und v. Baeyer und Jackson folgerten deshalb aus ihren Untersuchungen, dass der Ringschluss bei Orthoamidosubstanzen mit mehr als dreigliedriger Seitenkette durch Verbindung der Amidogruppe mit einem der entfernteren und mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatome nicht wahrscheinlich ist. Diese Untersuchung von v. Baeyer und Jackson dürfte wohl deshalb nicht ganz einwurfsfrei sein, weil dieselbe nicht mit reiner Orthoamidophenylvaleriansäure ausgeführt wurde, und haben wir uns deshalb die Aufgabe gestellt, mit reinen Materialien eine erneute Prüfung dieser Frage vorzunehmen. Wir gingen bei dieser Untersuchung von der Orthoamidocinnamerylacrylsäure aus, welche wir früher beschrieben haben¹⁾, und aus welcher wir, trotz unserer erneuten Bemühungen, einen Körper vom Typus des Carbostyrils nicht erhalten konnten. Diese Säure lässt sich zu Orthoamidocinnamerylpropionsäure reduciren, welche bei der Einwirkung von Brom in die Orthoamidoendodibromphenyl- γ - δ -dibromvaleriansäure²⁾ übergeht und dann bei der Reduction mit Zink und Salzsäure die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure liefert, eine Verbindung, die sich von der Orthoamidophenylvaleriansäure, in welche sie bei der Einwirkung von Natriumamalgam übrigens leicht übergeht, nur dadurch unterscheidet, dass sie im Benzolkern zwei Bromatome enthält. Die zahlreichen Versuche, welche wir angestellt haben, um aus den beiden zuletzt erwähnten Säuren nun Substanzen herzustellen, die einen achtgliedrigen Atomring enthalten, blieben sämtlich erfolglos und bestätigen daher unsere Experimente in willkommener Weise, sowie die von v. Baeyer und Jackson früher gemachten Beobachtungen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2332.

²⁾ v. Baeyer hat bisher die Substituenten unbekannter Stellung, welche im Kern aromatischer Substanzen vorhanden sind, durch das Praefix »eso« von den in den Seitenketten enthaltenen unterschieden, welche mit der Vorsilbe »eso« bezeichnet wurden. Da im Italienischen kein x vorhanden ist und die Unterscheidung von exo und eso also wegfällt, habe ich auf Veranlassung des Herrn v. Baeyer die Bezeichnung »eso« durch »endo« ersetzt, ein Praefix, welches auch in der Physik z. B. als endothermisch schon Anwendung gefunden hat. (Vergl. Beilstein, Handbuch d. organischen Chemie, Bd. II, S. 3.

Orthoamidocinnamenylpropionsäure,



Die Herstellung dieser Verbindung gelingt sehr leicht, wenn man die Orthoamidocinnamenylacrylsäure in der 50fachen Menge Wasser durch Zugabe von Alkalilauge auflöst und in die Flüssigkeit dann nach und nach fünfprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen einträgt. Es ist nöthig, die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure stets annähernd neutral zu halten, da dann die Reduction am glatteiten verläuft; dieselbe ist nach drei bis vier Tagen vollendet. Man säuert dann mit Schwefelsäure an, wobei die Amidosäure in Lösung bleibt, während einige Verunreinigungen ausfallen, welche man abfiltrirt. Die saure Lösung wird hierauf mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Flüssigkeit weingelb färbt; dampft man dieselbe nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so giebt das gelöste Ammoniumsalz Ammoniak ab, und es bildet sich die freie Säure, welche, mit anorganischen Natron- und Ammoniumsalzen gemischt, im Rückstand verbleibt und demselben durch Extraction mit absolutem Alkohol entzogen werden kann. Bringt man zu der alkoholischen Lösung nun Wasser und verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so erhält man aus der bei circa 40° gesättigten, wässrigen Lösung beim Abkühlen mit Eis eine Säure, die bei 59° schmilzt und ein Molekül Krystallwasser enthält.

Die Krystallwasserbestimmung und Elementaranalyse führten zu folgenden Werthen:

1) 0.5225 gr Substanz verloren im Exsiccator, über Schwefelsäure getrocknet, 0.03915 gr H₂O.

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ + H ₂ O		Gefunden
H ₂ O	8.61	8.11 pCt.

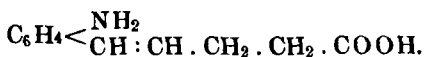
2) 0.203 gr Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0.4669 gr CO₂ und 0.1360 gr H₂O.

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ + H ₂ O		Gefunden
C	63.15	62.93 pCt.
H	7.177	7.46 „

Die Krystallwasserbestimmung ist deshalb nicht ganz genau, weil die Substanz bei dem Wasserverlust zusammensintert, wodurch Spuren von Wasser leicht zurückgehalten werden.

Die Säure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen, jedoch fällt sie beim Verdunsten derselben meistens ölig aus. Die ätherische Lösung fluoresirt grün. Als Amidosäure giebt sie sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Diejenigen mit Mineralsäuren sind ungefärbt und leicht in Wasser löslich, die mit Alkalien zeigen eine gelbe Farbe, welche jedoch weniger intensiv ist, als die der orthoamidocinnamenylacrylsäuren Alkalien.

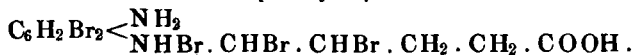
Was die Constitution der Orthoamidocinnamenylpropionsäure anbetrifft, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie der Dihydrocinnamenylacrylsäure (Cinnamenylpropionsäure) analog zusammengesetzt ist, von der v. Baeyer und Jackson aus theoretischen Gründen annehmen, dass sie die addirten Wasserstoffatome an den der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Für die Richtigkeit dieser Auffassung haben wir einen Beweis erbracht, indem wir die Dihydrocinnamenylacrylsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat in Gegenwart von Benzol oxydirten, wobei wir Benzaldehyd erhielten. Es dürfte demnach der Orthoamidocinnamenylpropionsäure wohl die folgende Formel zuzuschreiben sein:



Versuche, die Seitenkette der Orthoamidocinnamenylpropionsäure durch Anwendung noch energischer wirkender Reductionsmittel als Natriumamalgam direct mit Wasserstoff zu sättigen, blieben erfolglos. Wir haben z. B. versucht, diese Reduction mit concentrirter, wässriger und in Eisessig gelöster Jodwasserstoffsäure auszuführen, mit oder ohne Anwendung von Phosphor, bei niedrigen und höheren Temperaturen; es ist uns jedoch niemals gelungen, aus den öligen Reactionsproducten reine Substanzen zu isoliren.

Das erstrebte Ziel lässt sich auf einem Umweg jedoch unschwer erreichen; es addirt die Orthoamidocinnamenylpropionsäure nämlich mit Leichtigkeit Brom und geht dabei in eine Säure mit vollständig gesättigter, allerdings bromhaltiger, Seitenkette über; die addirten Bromatome lassen sich aber, wie schon erwähnt, durch nascenten Wasserstoff mit Leichtigkeit eliminiren.

Orthoamidoendodibromphenyl- γ - δ -dibromvaleriansäure,



Wenn man die Orthoamidocinnamenylpropionsäure in Chloroform auflöst und zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von Brom in Chloroform giebt, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein Bromid, welches sich jedoch besser dadurch gewinnen lässt, dass man eine kalt gehaltene Lösung der Säure in Eisessig so lange mit einer Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel versetzt, bis die rothe Farbe des Broms bestehen bleibt. Giesst man die Reactionsflüssigkeit unter Umrühren nun in kaltes Wasser, welches mit etwas schwefeliger Säure versetzt ist, so scheidet sich ein bromhaltiger Körper in festem Zustande aus. Derselbe wird abgesaugt mit Wasser gewaschen, auf einer porösen Platte abgepresst, getrocknet und aus heissem Chloroform umkrystallisirt, wobei er in

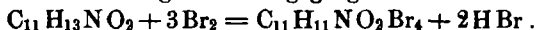
mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten wird, die bei 167° schmelzen und sich unter lebhafter Gasentwicklung und Schwärzung zersetzen.

Die Brombestimmung nach Carius ergab Zahlen, welche für ein Tetrabromid der Orthoamidophenylvaleriansäure stimmen:

- 1) 0.2075 gr Substanz gaben 0.3040 gr. AgBr.
2) 0.3594 gr » » 0.5321 gr. AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}Br_4NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	62.86	62.34	62.99 pCt.

Die Bromirung der Orthoamidocinnamenylpropionsäure ist also im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen:

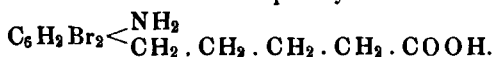


Die Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Chloroform und unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Von ätzenden und kohlensaurer Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Bemerkenswerth ist, dass sich die Lösung der Säure in überschüssigem kohlensaurem Natron beim Erwärmen plötzlich unter Abscheidung eines Oeles trübt, welches insofern Lactonatur zeigt, als es sich bei Siedetemperatur wieder vollständig klar auflöst, und man nach dem Abkühlen der Flüssigkeit durch Mineralsäuren nun eine veränderte Amidosäure ausfällen kann.

Wenn man versuchen will, sich über die Stellung der vier Bromatome in der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure Rechenschaft zu geben, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass zwei Bromatome sich an die ungesättigten Valenzen der Seitenkette der Orthoamidocinnamenylpropionsäure, also an das γ - und δ -Kohlenstoffatom angelagert haben, eine Vermuthung, die dadurch noch gestützt wird, dass die gebromte Säure unter dem Einfluss von kohlensauren Alkalien in ein Lacton überzugehen scheint. Wo befinden sich aber die zwei anderen Bromatome?

Die Beantwortung dieser Frage wird dadurch ermöglicht, dass man im Stande ist, zwei Bromatome der Tetrabromsäure auf glatte Weise durch Wasserstoff zu eliminiren, wobei eine Orthoamidodibromphenylvaleriansäure gebildet wird, von der man, wie weiter unten erörtert werden soll, mit Sicherheit annehmen darf, dass sie in der Seitenkette Brom nicht mehr enthält, woraus sich dann ergibt, dass das dritte und vierte in die Verbindung eingetretene Bromatom sich im Benzolkern befinden müssen.

Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure,



Diese Säure wird erhalten, wenn man eine Lösung der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in fünf Theilen Alkohol und zwei

Theilen concentrirter Salzsäure eine Viertelstunde lang mit granulirtem Zink erwärmt und die saure, alkoholische Flüssigkeit nun in Wasser einträgt. Hierbei scheidet sich ein öliges Reactionsproduct ab, welches mit Aether extrahirt wird. Wäscht man den ätherischen Auszug mit Wasser aus, um die letzten Spuren von Chlorzink zu entfernen, und destillirt hierauf den Aether ab, so lässt sich aus dem hinterbleibenden Oel, welches zum Theil aus dem Aether der *o*-Amidoendodibromphenylvaleriansäure zu bestehen scheint, die freie Säure in der Weise gewinnen, dass man das Oel in möglichst wenig zehnpcentiger Natronlauge auf dem Wasserbade auflöst und erkalten lässt, wobei ein Natronsalz in feinen, farblosen Nadeln auskrystallisirt; es wird unter Anwendung von Asbest von der alkalischen Mutterlauge abgesaugt und sofort in Wasser, worin es leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure nun krystallisirt aus. Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wird sie in prächtigen, farblosen, oft centimeterlangen Nadeln erhalten, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie über Schwefelsäure, leichter bei 70° abgeben. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 96°. Höher erhitzt, verliert sie bei 102° plötzlich ihr Krystallwasser und wird bei 223° unter lebhafter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.5597 g krystallwasserhaltige Substanz, bei 70° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0.0284 g H₂O.

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben:

2) 0.2657 g krystallwasserhaltige Substanz = 0.2688 g Ag Br.

3) 0.2800 g krystallwasserfreie Substanz = 0.2995 g Ag Br.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

4) 0.24965 g krystallwasserfreie Substanz = 0.3437 g Kohlensäure, und 0.0884 g Wasser.

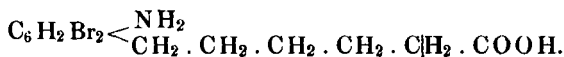
5) 0.4517 g krystallwasserfreie Substanz gaben 16.3 cc Stickstoff bei 22° und 750 mm Barometerstand.

Berechnet		Gefunden	
für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ Br ₂ + H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	4.88	5.07	— pCt.
Br	43.36	—	43.06 „

Berechnet		Gefunden		
für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂ Br ₂		I.	II.	III.
C	37.607	37.54	—	— pCt.
H	3.70	3.934	—	— „
N	3.98	—	4.03	— „
Br	45.58	—	—	45.51 „

Die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wird leicht von den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer von siedendem und garnicht von kaltem Wasser aufgenommen. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht in Wasser löslich, und man kann durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure aus diesen Lösungen die freie Säure ausfällen, welche sich erst in mässig concentrirter Säure wieder auflöst.

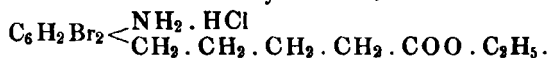
Ueber die Constitution der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure kann man sich Rechenschaft geben, wenn man einerseits ihre Entstehung aus der Orthoamidotetrabromphenylvaleriansäure in Betracht zieht, aus der sie durch Ersatz zweier Bromatome durch zwei Wasserstoffatome gebildet wird, und wenn man andererseits berücksichtigt, dass die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wässrigen Alkalien gegenüber selbst bei Siedetemperatur beständig ist, eine Thatsache, welche mit aller Entschiedenheit dagegen spricht, dass sie die beiden Bromatome in der Seitenkette enthält, wesshalb man annehmen muss, dass letztere sich im Benzolkern befinden; mithin ergiebt sich für die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure folgende Constitutionsformel:



Aus den oben schon mitgetheilten Eigenschaften der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure geht hervor, dass dieselbe ein sehr beständiger Körper ist, man kann sie sogar mit Säuren kochen, ohne dass sie eine Veränderung erleidet; es unterscheidet sich diese Verbindung also sehr wesentlich von der Orthoamidohydrozimmtsäure, welche, durch Säuren in Freiheit gesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich spontan in ihr Lactam, das Hydrocarbostyryl, übergeht.

Um die Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure möglicher Weise doch in ihr inneres Anhydrid überzuführen, wurde dieselbe mit einer Reihe von wasserentziehenden Mitteln in der verschiedensten Art und Weise behandelt, Versuche, welche sämmtlich resultatlos verliefen. Weder beim Erhitzen der Amidosäure mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure bis auf Temperaturen von 140°, noch bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure konnte eine Anhydridbildung beobachtet werden, ebenso wenig beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid, wobei unter Bildung eines rothen Farbstoffes eine chlorhaltige unlösliche Verbindung resultirt. Tagelanges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure mit Chlorzink, essigsaurem Zink, entwässelter Oxalsäure, entwässertem Natriumacetat u. s. w. blieb ebenso resultatlos; in allen diesen Fällen wurde als Reactionsproduct stets der Aethyläther der Amidosäure erhalten.

Salzsaures Salz des Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäureäthyläthers,



Zur Aetherificirung leitet man trockenes Salzsäuregas in die unter Rückfluss im Wasserbad erwärmte Lösung der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure in der fünffachen Menge absoluten Alkohols ein. Die Aetherbildung ist in einer Stunde vollendet und es scheiden sich schon während der Operation in der noch warmen Flüssigkeit feine weisse Nadeln aus, welche nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit erfüllen. Dieselben werden abgesaugt, auf einer porösen Platte getrocknet und sofort zur Analyse verwandt. Die Verbindung schmilzt bei 135 bis 136°, wobei sie sich unter Abgabe von Salzsäure zersetzt.

Die Halogenbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

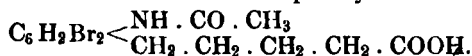
0.3057 g Substanz gaben 0.3818 g Halogensilber.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Br}_2\text{Cl}$		Gefunden
$\text{Br}_2 + \text{Cl}$	47.05	47.00 pCt.

Das salzsaure Salz des Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäureäthers giebt an Wasser und Alkohol Salzsäure ab und geht hierbei in den freien Aether über, welcher ein schwach gelb gefärbtes, dickes Oel darstellt.

Derselbe ist, in kleinen Mengen sehr vorsichtig erhitzt, unzersetzt flüchtig, erleidet jedoch bei raschem Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von Kohle eine vollständige Zersetzung.

Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure.



Diese Verbindung wird erhalten durch zweistündiges Erwärmen einer Lösung der Amidosäure in Essigsäureanhydrid unter Rückfluss; sie bildet sich jedoch auch mit Leichtigkeit bei ein- bis zweitägigem Stehen einer solchen Lösung in der Kälte. Zur Isolirung verjagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand in einer Lösung von kohlensaurem Natron auf und fällt die Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure durch Salzsäure aus. Aus achtzigprocentigem heissem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, wird die acetylierte Säure in rosettenartigen, aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Krystallaggregaten erhalten, welche bei 205 bis 206° schmelzen.

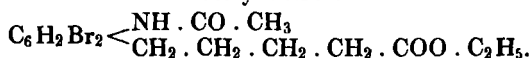
Die Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

- 1) 0.3076 g Substanz gaben 0.4479 g CO_2 und 0.1043 g H_2O .
- 2) 0.4886 g " " 16 cm N bei 23° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_3Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	39.64	39.71	— pCt.
H	3.81	3.76	— „
N	3.56	—	3.62 „

Die Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure wird leicht von Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig aufgenommen; ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Säure über 250° , so zersetzt sie sich unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung vollständig, wobei jedoch die Bildung eines Anhydrids ebenfalls nicht beobachtet werden kann.

Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure
aethyläther.



Die Verwandlung der Acetylorthoamidoendodibromphenylvaleriansäure in ihren Aethyläther geht mit grosser Leichtigkeit vor sich. Derselbe entsteht schon, wenn man die Reactionsflüssigkeit, welche bei der Herstellung der acetylrten Amidosäure resultirt und noch Essigsäureanhydrid im Ueberschuss enthält, zur Zersetzung des letzteren mit Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, wobei der Alkohol einigemal erneuert wird, bis der Rückstand nicht mehr harzig ist, sondern ein festes, poröses Aussehen angenommen hat. Derselbe besteht dann aus einem Gemenge der acetylrten Amidosäure und ihres Aethers, welche sich sehr leicht dadurch trennen lassen, dass man die Masse in Alkohol aufnimmt und nach der Behandlung mit Thierkohle aus der filtrirten Lösung die gebildeten Verbindungen durch Zusatz von Wasser ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit gallertartig erstarrt. Nach dem völligen Erkalten verdünnt man dieselbe mit mehr Wasser und giebt Ammoniak im Ueberschuss zu, wobei nur die Säure in Lösung geht. Der abfiltrirte Aether wird dann aus verdünntem Alkohol in farblosen, sternförmig gruppirtten Krystallen erhalten, die bei 139° schmelzen.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

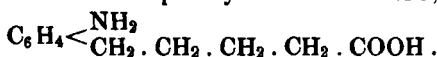
- 1) 0.2573 g Substanz gaben 0.4094 g CO_2 und 0.1028 g H_2O .
- 2) 0.2378 g „ „ 0.3778 g CO_2 „ 0.0965 g H_2O .
- 3) 0.3063 g „ „ 9.3 cm N bei 23° und 750 mm Barometerstand.
- 4) 0.2531 g Subst. gaben bei d. Brombestimmung nach Carius 0.2228 g AgBr.
- 5) 0.2644 g „ „ „ „ „ „ 0.2336 g AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_3Br_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	42.75	43.39	43.32	—	—	— pCt.
H	4.51	4.43	4.50	—	—	— „
N	3.32	—	—	3.38	—	— „
Br	38.00	—	—	—	37.54	37.59 „

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt destillirt er unzer setzt, erleidet jedoch bei Anwendung grösserer Mengen eine tiefgehende Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoff und Bildung einer Chinolinbase.

Um den Einwand zu beseitigen, dass etwa die beiden Bromatome der Orthoamidoendodibromphenylvaleriansäure derselben eine solche Festig keit verleihen, dass nur durch sie die Abspaltung von Wasser innerhalb eines Moleküls der Amidosäure verhindert wird, haben wir es nicht für unnöthig erachtet, auch noch die bromfreie Säure herzustellen, um auch ihr Verhalten gegen Wasser entziehende Mittel kennen zu lernen.

Orthoamidophenylvaleriansäure,



Wenn man die *o*-Amidoendodibromphenylvaleriansäure oder ihr Natronsalz in absolutem Alkohol 1—2 Stunden lang mit 4procentigem Natriumamalgam unter Rückfluss kocht, so findet unter Abscheidung des gesammten Broms als Bromnatrium die Bildung der *o*-Amido phenylvaleriansäure statt. Zu ihrer Isolirung säuert man die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, giebt Wasser zu derselben und entfernt durch Kochen den Alkohol. Wird die Flüssigkeit nun schwach ammoniakalisch gemacht und unter jedesmaligem Erneuern des Wassers einige Male eingedunstet, so zersetzt sich das Ammoniaksalz in Am moniak und die freie Säure, welche sich entweder als Oel oder in Form compacter, in der Regel strahlenförmig gruppirter, noch gelb gefärbter Krystallnadeln abscheidet. Nach 2—3maligem Umkrystalli siren aus Wasser, welches mit wenig Alkohol versetzt ist, wird sie nach vorausgegangener Behandlung mit Thierkohle beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 60—62° erhalten.

Die Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

0.212 gr Substanz gaben 0.531 gr CO ₂ und 0.14125 gr H ₂ O		
Ber. für C ₁₁ H ₁₅ NO ₂		Gefunden
C	68.39	68.30 pCt.
H	7.77	7.40 „

Die *o*-Amidophenylvaleriansäure unterscheidet sich von dem schon beschriebenen Dibromsubstitutionsproduct dadurch, dass sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze auf Zusatz von verdünnten Säuren nicht ausfällt, im Verhalten gegen die verschiedenen Wasser entziehenden Reagentien, welche wir zur Anwendung gebracht haben, konnte ein Unterschied beider Substanzen jedoch nicht constatirt werden. Zum Beispiel erhielten wir selbst nach mehrstündigem Kochen

der Amidophenylvaleriansäure mit Essigsäureanhydrid nur eine acetylierte Säure, die bei 151° schmilzt und bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid wurde unter intensiver Röthung ein Reactionsproduct erhalten, welches sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln als unlöslich erwies.

In einer früheren Mittheilung haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass die Orthoamidocinnamylacrylsäure bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Chinolin übergeht,¹⁾ neuerdings haben wir beobachtet, dass diese Base sich auch beim starken Erhitzen der Amidosäure und ihres Acetylderivales bildet, und wir konnten uns ferner auch davon überzeugen, dass die sämmtlichen in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Abkömmlinge der Orthoamidocinnamylacrylsäure beim Ueberhitzen sich vollständig unter starker Gasentbindung zersetzen und dabei ausnahmslos geringe Mengen von Basen der Chinolinreihe liefern, welche sich aus den in alkalischem Wasser suspendirten Schmelzproducten mit Wasserdampf abtreiben lassen. Wir haben diese Basen deshalb nicht weiter untersucht, weil sie in zu geringer Menge entstehen.

Aachen, den 6. Februar 1887.

85. K. Buchka und P. H. Irish: Ueber die Einwirkung von Kaliumferricyanid auf Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Das Verhalten der Ketone bei der Einwirkung oxydirender Mittel ist bekanntlich zuerst von Popoff untersucht und sind von demselben gewisse Regeln aufgestellt worden, nach welchen die Oxydation dieser Verbindungen verläuft. So fand der genannte Forscher u. A., dass die gemischten Ketone, in welchen ein aromatischer Rest und ein fettes Alkoholradical mit der Carbonylgruppe vereinigt sind, derartig oxydirt werden, dass das Carbonyl mit dem aromatischen Reste verbunden bleibt, während das fette Alkoholradical abgespalten und für sich weiter oxydirt wird. Aus dem Phenylmethylketon oder Acetophenon z. B. erhielt Popoff beim Erhitzen mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure Benzoesäure und Kohlensäure nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2334.