

späteren Erfahrungen als eine Minimalausbeute zu betrachten, die sich wohl noch erheblich erhöhen lässt.

Bei der Ausarbeitung der soeben beschriebenen Methoden hat mich Hr. Dr. Schwechten eifrig unterstützt. Zur Darstellung der reinen Dichlorbenzaldehyde¹⁾ fanden die so gewonnenen Producte Anwendung.

Halle a. S., den 14. August 1891.

449. Hugo Erdmann: Nitrirung von Zimmtsäure und Phenylmethacrylsäure in der Seitenkette.

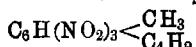
(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Entdeckung und technische Verwerthung eines moschusduftenden Trinitroproducts aus *i*-Butyl-*m*-toluol²⁾ haben die in der Seitenkette nitrirten Benzolderivate, welche fast alle durch intensive Wirkung auf die Geruchsorgane ausgezeichnet sind, so sehr an Interesse gewonnen, dass wohl auch eine Notiz über einige schon vor Jahren angestellte Versuche am Platze sein dürfte, die ich seinerzeit wegen des allerdings wenig glatten Verlaufs der Reactionen nicht veröffentlicht habe.

Als ich bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ Phenylnitroäthylen $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NO_2$ in nicht unbedeutender Menge erhalten hatte³⁾, vermutete ich, dass sich auch die Zimmtsäure werde direct in der Seitenkette nitriren lassen. Es liess sich erwarten, dass eine α -Nitrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(NO_2) \cdot COOH$, analog der von Friedländer und Mähly⁴⁾ als *p*- α -Dinitrozimmtsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NO_2) \cdot COOH$, angesprochenen Verbindung schon bei niedriger Temperatur Kohlensäure abspalten werde. Das Product musste dann Phenylnitroäthylen sein.

¹⁾ Erdmann und Schwechten, Ann. Chem. 260, 67 ff.

²⁾ A. Baur, diese Berichte XXII, Ref. 363; Chemiker-Zeitung 1890, 1093. — Baur nimmt an, dass das Trinitrobutyltoluol der Formel



entspricht. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass in diesem Körper der Methinwasserstoff des Isobutyls durch Nitroyl ersetzt ist.

³⁾ Diese Berichte XVII, 412.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 850.

Trägt man Zimmtsäure in heisse, rothe, rauchende Salpetersäure ein und verdünnt mit Wasser, so fällt eine halbfeste Masse aus, welche in der That Phenylnitroäthylen enthält. Man kann sich davon sehr leicht überzeugen, indem man das Product mit Wasser zum Sieden erhitzt: der intensive und charakteristische, zimmtartige Geruch des Phenylnitroäthylens, welcher die Schleimhäute des Auges und der Nase heftig angreift, ist dann nicht zu erkennen. Die so erhaltene Menge des Nitrostyrols ist indess äusserst gering.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zimmtsäure. — Je 5 g Zimmtsäure wurden in einem Kölbchen in absolutem Aether gelöst und in die durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlte Flüssigkeit Salpetrigsäuregas (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure dargestellt) eingeleitet. Beim Stehen der nunmehr intensiv grün gefärbten Lösung findet schon bei -10° Kohlensäureentwicklung statt. Nach einiger Zeit vertreibt man die überschüssige salpetrige Säure mittelst eines durch die Aetherlösung geleiteten Luftstromes und lässt den Aether in einer Schale freiwillig verdunsten oder destillirt ihn bei gelinder Wärme aus dem Wasserbade ab. Es hinterbleibt eine gelbe, stark saure, halbfeste Masse, die mit Wasser geschüttelt, mit kohlensaurem Natrium annähernd neutralisiert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird. Mit dem Wasser gehen reichlich Oeltropfen über: zuerst etwas Benzaldehyd; bald nimmt aber das Destillat einen zimmtartigen Geruch an und will mit Disulfit nicht mehr reagiren. Sobald eine Probe beim Abkühlen und Schütteln erstarrt, wechselt man die Vorlage. Nun gehen gelbe Krystalle von sehr intensivem Geruch über. Das wässerige, anfangs trübe Destillat scheidet beim Erkalten und Stehen noch einen Rest der flüchtigen Substanz in langen, dünnen Nadeln ab. Nach einmaligem Umkristallisiren aus Ligroin bildet der Körper gelbe, compacte Nadeln vom Schmp. 58° und zeigt alle Eigenschaften des ω -Nitrostyrols oder Phenylnitroäthylens¹⁾.

0.2326 g gaben 0.5516 g Kohlensäure und 0.1000 g Wasser.

Ber. für $C_8H_7NO_2$ = 148.7		Gefunden
C	64.39	64.69 pCt.
H	4.71	4.79 >

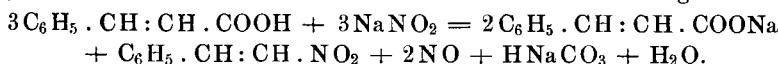
Gegen Brom in Schwefelkohlenstoff verhielt sich der Körper genau den Angaben von B. Priebs²⁾ entsprechend. Das farblose Additionsproduct krystallisierte aus Ligroin sehr schön in den Formen des Phenylnitroäthylendibromids und zeigte den Schmelzpunkt 86° .

Noch leichter lässt sich die Zimmtsäure durch Erhitzen mit Natriumnitritlösung in ω -Nitrostyrol umwandeln.

¹⁾ Simon, Ann. Chem. 31, 269; Blyth u. Hofmann, daselbst 53, 207; Priebs, diese Berichte XVI, 2591; Erdmann, daselbst XVII, 414.

²⁾ Ann. Chem. 225, 341.

20 g Zimmtsäure werden mit 100 ccm 10 prozentiger Natriumnitritlösung übergossen und das Gemisch mit Wasserdampf destillirt. Es entweicht Stickoxyd und mit den Wasserdämpfen geht das Phenylnitroäthylen in sofort erstarrenden Oeltröpfchen über, indem die Zimmtsäure im Kolben mit hellgelber Farbe allmählich klar in Lösung geht. Die Reaction verläuft anscheinend nach der Gleichung:



Die Hauptmenge der angewandten Zimmtsäure befindet sich als Natronsalz in der rückständigen Lösung; sie kann daraus durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und zu einer neuen Operation benutzt werden.

Die directe Ausbeute an krystallisirtem Nitrostyrol beträgt nur etwas über 15 pCt. der Theorie, also bei Anwendung von 20 g Zimmtsäure wenig mehr als 1 g. Da die Operation aber nur eine halbe Stunde Zeit erfordert und das Phenylnitroäthylen sofort rein ist, kann das Verfahren empfohlen werden, wenn man rasch und bequem in den Besitz geringer Mengen des so interessanten ω -Nitrostyrols gelangen will.

Als die Phenylmethacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix} \right)$ in der oben angegebenen Weise in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wurde, gab das Product bei Behandlung mit Wasserdämpfen ein flüchtiges, intensiv riechendes Oel, welches erst nach längerem Stehen krystallisirte. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhielt ich Krystalle vom Schmelzpunkt 63.5—64°, welche sich von dem aus Benzaldehyd und Nitroäthan entstehenden Phenylnitropropylen¹⁾



nicht unterscheiden liessen. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung entstand ein öliges Bromid, welches bei Berührung mit einem Kräckelchen Phenylnitropropylendibromid sofort erstarre und dann bei 74° schmolz. Zum Umkrystallisiren war die von mir erhaltene Menge zu gering. Priebs²⁾ giebt allerdings den Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisierten Dibromids zu 77—78.5° an; indessen ist auf diese geringe Differenz wohl kein besonderes Gewicht zu legen, da der Schmelzpunkt des Phenylnitropropylendibromids bereits durch sehr geringe Verunreinigungen erheblich beeinflusst wird.

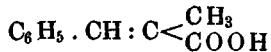
Auch Phenylangelikasäure lieferte, mit salpetriger Säure in gleicher Weise behandelt, ein flüchtiges, aromatisch riechendes Pro-

¹⁾ Priebs, Ann. Chem. 225, 358.

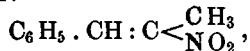
²⁾ a. a. O., S. 362.

duct in sehr geringer Menge, welches aber nicht in reinem krystallisierten Zustande erhalten wurde.

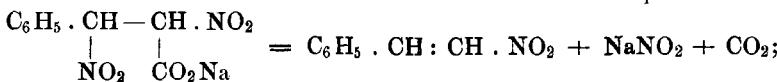
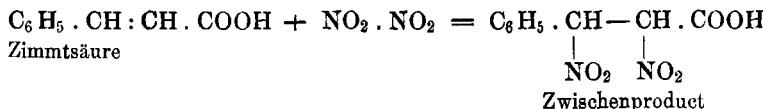
Dass die Homologen der Zimmtsäure, bei welcher das α -Wasserstoffatom substituirt ist, sich doch der Zimmtsäure analog verhalten, ist für die Erklärung des Nitrirungsvorganges von Wichtigkeit. Bestände dieser Vorgang in einem einfachen Ersatz von Wasserstoff durch Nitroyl, so sollte man aus Phenylmethacrylsäure



nicht Phenyl- β -nitropropylen

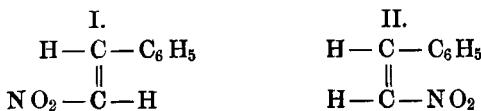


sondern ein isomeres Phenyl- α -nitropropylen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, erwarten. Man könnte an einen Additionsvorgang denken, bei welchem die den Halogenen in mancher Hinsicht analoge Unteralpetersäure eine Rolle spielte. Wenn sich Unteralpetersäure $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ an Zimmtsäure addirt und das Product, namentlich beim Neutralisiren mit Soda, die bekannte Reaction der β -Halogensäuren liefert, so erhalten wir Phenylnitroäthylen:



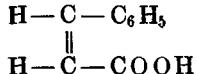
und diese Auffassung lässt sich auch auf die Homologen der Zimmtsäure ausdehnen.

Nach der geometrischen Anschauung sind zwei isomere α -Nitrostyrole möglich, welche sich durch die Formeln:



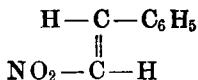
ausdrücken lassen. Es entsteht die Frage, welcher dieser beiden Configurationn das einzige bekannte Phenylnitroäthylen entspricht.

Auch in dieser Hinsicht bieten die mitgetheilten Versuche einen Anhaltspunkt. Wenn wir mit Wislicenus¹⁾ der Zimmtsäure die Formel



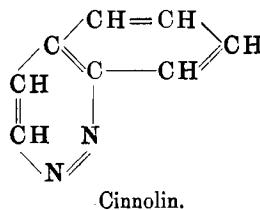
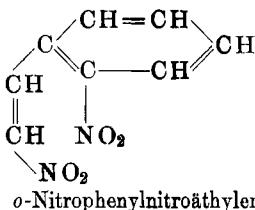
¹⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome, S. 48.

zuertheilen, so ist sofort ersichtlich, dass ein einfacher Ersatz des α -Wasserstoffatoms durch Nitroyl mit darauf folgender Abspaltung von Kohlensäure zu dem Nitrostyrol

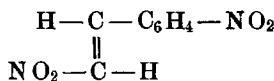


führt. Wenn aber die Bildung des Phenylnitroäthylens durch Addition von Untersalpetersäure und Wiederabspaltung von Kohlensäure und Natriumnitrit erfolgt, so findet nach geometrischer Anschauung zunächst Lösung der Doppelbindung, dann Drehung des einen Kohlenstoffsystems um das andere und schliesslich wieder Schliessung der doppelten Bindung statt. Der Erfolg ist, wie eine Orientirung am Modell rascher als alle Formbilder lehrt, der nämliche: wir gelangen wieder zum Nitrostyrol der Formel I.

Die Formel I für das Phenylnitroäthylen gewinnt noch durch folgenden Umstand an Wahrscheinlichkeit. Ich habe eine Reihe sehr sorgfältiger Versuche angestellt, um vom Orthonitrophenylnitroäthylen durch vorsichtige Reduction zum Cinnolin zu gelangen:



Die Versuche waren völlig vergeblich, wie es sich von selbst versteht, wenn dem Phenylnitroäthylen die Formel I und daher dem *o*-Nitroproduct die Constitution



zukommt.

Durch Destillation der Isozimmtsäure¹⁾ mit Natriumnitritlösung sollte das isomere ω -Nitrostyrol der Formel II entstehen. Vielleicht nimmt einer der Herren Fachgenossen, die sich im Besitze von Isozimmtsäure befinden, Veranlassung diesen Versuch anzustellen.

Halle a/S., den 14. August 1891.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XXIII, 141; Erlenmeyer, daselbst S. 3130.