

Filtrieren eine gesättigte Lösung von 100 g rotem Blutlaugensalz in 300 ccm Wasser zu. Dann läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert, wäscht in Anbetracht der größeren Löslichkeit des Ferricyanids vorsichtig mit Methylalkohol nach und trocknet und zerlegt wie vorher. Das rohe Ferricyanid ist ein hellgrünes Pulver.

Es bedarf kaum der Erwähnung, daß man statt Salzsäure andre Säuren, statt Methylalkohol Äthylalkohol verwenden und statt der Kaliumsalze andre Eisencyanide zur Fällung benutzen kann.

Die Ausbeuten an salzaurem Betain betrugen in allen Fällen 10% der von mir angewandten Schlempe, oft mehr.

#### Pyridinbetain-Eisencyanide.

Ferro- und Ferricyanid des Pyridin-betains fallen als gelbe Niederschläge, das Ferricyanid meist erst nach einigem Reiben mit dem Glasstab. Das Ferrocyanid krystallisiert in Nadeln und scheint ein saures Salz zu sein, während das Ferricyanid Prismen bildet und auf ein neutrales krystallwasserfreies Salz einigermaßen stimmende Zahlen liefert. Diese sollen gelegentlich einer weiteren Arbeit mitgeteilt werden.

Von den

#### Trigonellin-Eisencyaniden

war die Ferroverbindung des mir zur Verfügung stehenden Präparates rot und bildete schöne, schräg abgeschnittene Prismen, das Ferricyanid krystallisierte in gelben Prismen.

Hr. Geheimrat Thoms ermöglichte mir diese Feststellung beim Trigonellin durch freundliche Überlassung einer Probe des Alkaloids, wofür ich auch an dieser Stelle herzlichst danke.

### 475. Siegmund Reich und Siegmund Koehler: Über die isomeren *m*-Nitro-brom-zimtsäuren.

(Eingegangen am 27. Oktober 1913.)

Es sind bereits viele ungesättigte Verbindungen bekannt, denen die Fähigkeit abgeht, Brom zu addieren. Es steht fest, daß durch die Einführung negativer Gruppen in das Molekül eine Verminderung oder eine vollständige Aufhebung der Additionsfähigkeit der Doppelbindung bewirkt wird<sup>1)</sup>. Ferner können auch sterische Ursachen in diesem Sinne wirken. Es gibt aber auch Fälle, bei denen die Ursache

<sup>1)</sup> H. Bauer, B. 37, 3317 [1904]; J. pr. [2] 72, 201 [1905].

der Indifferenz der Doppelbindung nicht zu erkennen und weder auf sterische noch auf negative Wirkung zurückzuführen ist. So z. B. addiert das  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitril,  $C_6H_5\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ , Brom<sup>1)</sup>. Die Additionsfähigkeit bleibt bestehen, wenn man in *ortho*-Stellung zur Doppelbindung eine Äthoxygruppe einführt, denn das  $\alpha$ -Phenyl-*o*-äthoxy-zimtsäurenitril,  $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot CH=C(C_6H_5)\cdot CN$ , zeigt gegenüber Brom ein normales Verhalten<sup>2)</sup>. Führt man aber dieselbe Gruppe in die *para*-Stellung zur Doppelbindung ein, dann verschwindet die Additionsfähigkeit, denn das  $\alpha$ -Phenyl-*p*-äthoxy-zimtsäurenitril vermag weder Brom noch Chlor zu addieren<sup>3)</sup>.

Dieses Beispiel zeigt, daß im Molekül Einflüsse vorhanden sein können, deren Natur uns gegenwärtig noch unbekannt ist und welche die Additionsfähigkeit der Doppelbindung stark vermindern können. Jedenfalls bedürfen diese Verhältnisse noch eines eingehenden Studiums.

Wir legten uns die Frage vor, in welcher Weise sich die Doppelbindung in Bezug auf die Additionsfähigkeit verändern wird, wenn in die am Äthylen-Kohlenstoff sitzende Phenylgruppe verschiedene Substituenten in verschiedenen Stellungen eingeführt werden. Es wäre zu erwarten, daß die Substituenten in *ortho*-Stellung zur ungesättigten Bindung, unabhängig von ihrer chemischen Natur, infolge sterischen Einflusses, verhindernd auf die Addition wirken würden, analog der verhinderten Wirkung der Substituenten in den diorthosubstituierten Benzoesäuren auf die Veresterung, welche ja in ihrem ersten Stadium als Additionsreaktion aufgefaßt wird<sup>4)</sup>.

Die Untersuchungen über diese Fragen werden von uns in den verschiedensten Richtungen verfolgt. Hier möchten wir vorläufig über das Verhalten der *m*-Nitro-zimtsäure und einiger ihrer Derivate, sowie der *m*-Nitrophenyl-propiolsäure gegenüber Brom berichten. Man wußte, daß die *o*-Nitro-zimtsäure Brom außerordentlich schwer, die *p*-Nitro-zimtsäure es aber leicht aufnimmt<sup>5)</sup>, während die *o*- und *p*-Nitrophenyl-propiolsäure nicht mehr als je zwei Bromatome zu addieren vermögen<sup>6)</sup>. Es war deshalb interessant nachzuprüfen, wie sich die entsprechenden Körper der *meta*-Reihe verhalten werden. Der Versuch ergab, daß die *m*-Nitro-zimtsäure glatt Brom addiert, und daß die *m*-Nitrophenyl-propiolsäure nicht mehr als zwei

<sup>1)</sup> Frost, A. **250**, 156 [1883]. <sup>2)</sup> Bistrzycki, B. **34**, 3081 [1901].

<sup>3)</sup> Bistrzycki, l. c., sowie Frost, l. c.

<sup>4)</sup> L. Henry, B. **10**, 2041 [1877]; Angeli, B. **29**, Ref. 591 [1896].

<sup>5)</sup> Beilstein II, 1414; A. **212**, 157 [1882].

<sup>6)</sup> G. Heller und W. Tischner, B. **42**, 4566 [1909].

Bromatome aufnehmen kann. Die drei isomeren Nitrophenyl-propiol-säuren verhalten sich also dem Brom gegenüber in ganz gleicher Weise.

Behufs Darstellung der *m*-Nitrophenyl-propiolsäure wird die *m*-Nitro-zimtsäure durch Bromierung in die *m*-Nitrophenyl- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-propionsäure übergeführt. Diese gibt beim Behandeln mit 2 Mol. alkoholischem Kali ein Gemisch zweier isomerer *m*-Nitro-brom-zimtsäuren, von denen die eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und bei 116° schmilzt und die andre schwer löslich ist und bei 217° schmilzt. Letztere verliert leicht beim Behandeln mit zehnprozentigem alkoholischem Kali Bromwasserstoff und liefert dabei die *m*-Nitrophenyl-propiolsäure. Die niedriger schmelzende Säure wird durch alkoholisches Kali von genannter Konzentration nicht angegriffen. Auch durch Steigerung der Konzentration des Reagens auf das Doppelte findet keine Einwirkung statt, und nur wenn das Kali in höchst konzentrierter Form angewendet wird, — 1 Tl. Kaliumhydroxyd auf 1 Tl. Alkohol — findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt, aber dabei wird auch die Nitrogruppe angegriffen, und man erhält ein Produkt, das eine ganz andre Zusammensetzung hat als die *m*-Nitrophenyl-propiolsäure.

Setzt man eine benzolische Lösung der niedriger schmelzenden Säure der Belichtung durch Sonnenstrahlen oder durch ultraviolette Strahlen einer Quecksilberlampe aus, so wandelt sie sich in die höher schmelzende Säure um. Viel bequemer jedoch und quantitativ kann diese Umwandlung bewirkt werden, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur zu der Lösung der ersten in Chloroform etwas Brom hinzufügt; fast augenblicklich krystallisiert dann die höher schmelzende Säure aus.

Aus dieser Umwandlung folgt, daß die beiden Säuren ein geometrisches Isomerenpaar darstellen. Durch Addition von 1 Mol. Bromwasserstoff an die *m*-Nitrophenyl-propiolsäure erhält man nun eine dritte, bei 177—179° schmelzende *m*-Nitro-brom-zimtsäure. In dieser muß das Bromatom aus Analogiegründen am  $\beta$ -Kohlenstoffatom sitzen, woraus sich ergibt, daß das Bromatom in den beiden andren Isomeren am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom haftet.

Die Konfiguration dieser Säuren folgt aus ihrem Verhalten gegen alkoholisches Kali: da die labile, bei 116° schmelzende Säure Bromwasserstoff sehr schwer verliert, so muß ihr die Formel I zukommen, während die Säure vom Schmp. 217°, da aus ihr der Bromwasserstoff leicht herauszunehmen ist, der Formel II entspricht. Die Säure vom Schmp. 177—179° gibt ebenfalls leicht Bromwasserstoff ab, weshalb ihre Konfiguration durch Formel III ausgedrückt werden muß.

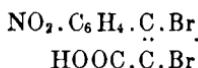
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$	$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$	$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{Br}$
I.      Br.C.COOH	II.     HOOC.C.Br	III.    HOOC.C.H
Schmp. 116°	Schmp. 217°	Schmp. 177—179°
<i>m</i> -Nitro- <i>allo</i> - $\alpha$ -brom-zimtsäure	<i>m</i> -Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure	<i>m</i> -Nitro- $\beta$ -brom-zimtsäure

Wir fügen gleich die Bemerkung hinzu, daß wir dieser Konfigurationsbestimmung selbstverständlich nicht absolutes Vertrauen beimesse[n], eingedenk dessen, daß diese Methode nicht immer der Theorie gemäß zu erwartende Resultate liefert<sup>1)</sup>.

Besonders möchten wir den Unterschied der beiden Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäuren im Verhalten gegenüber Brom hervorheben. Wir sagten schon, daß die labile Form in Lösung durch Brom in die stabile Form umgelagert wird; setzt man aber die erstere in festem Zustande der Einwirkung von Bromdämpfen aus, dann addieren sie zwei Bromatome, während die höher schmelzende Form weder in Lösung noch im festen Zustande Brom zu addieren vermag. Die Methyl-ester der beiden Säuren hingegen nehmen im festen Zustande Brom leicht auf<sup>2)</sup>.

Interessant ist die folgende Beobachtung: der Methylester der Säure vom Schmp. 217° besitzt einen angenehmen zimtartigen Geruch, während der Methylester des geometrischen Isomeren (Schmp. 116°) gänzlich geruchlos ist.

Das durch Addition von zwei Bromatomen an die Phenyl-propiol-säure erhaltene Produkt stellt ein Gemisch zweier isomerer *m*-Nitro- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-zimtsäuren dar, von denen die leichter lösliche und niedriger schmelzende durch Sonnenbestrahlung bei Gegenwart von etwas Brom in die schwerer lösliche und höher schmelzende Säure umgelagert werden kann. Wird die Bromierung unter möglichstem Lichtausschluß und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, dann erhält man ausschließlich die niedriger schmelzende Form. Wenn wir auch den ganz richtigen Bemerkungen von R. Stoermer und Heymann<sup>3)</sup> beistimmen, wonach man aus den physikalischen Merkmalen nicht auf die Konfiguration schließen darf, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß hier die niedriger schmelzende labile und bei vorsichtigem Bromieren ausschließlich entstehende Form die *cis*-Form darstellt:



<sup>1)</sup> A. Werner, Stereochemie, S. 210.

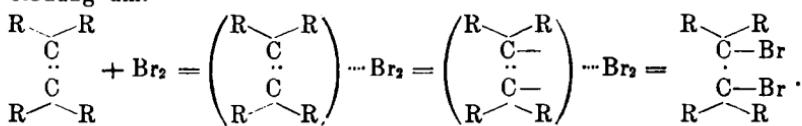
<sup>2)</sup> Das Verhalten in Lösung bleibt noch zu untersuchen.

<sup>3)</sup> B. 46, 1249 [1913]; siehe auch E. Fischer, A. 386, 376 [1912].

Über den Mechanismus der Umlagerung geometrisch-isomerer Äthylen-Körper durch chemische Agenzien. Von S. Reich

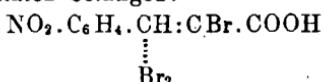
Es ist bereits von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> der Versuch gemacht worden, eine Erklärung für den intimen Vorgang der sich bei dieser Umwandlung abspielt, zu geben. Keine von diesen Erklärungen ist jedoch ganz befriedigend. Ich will hier eine Auffassung vom Mechanismus der Umlagerung vorschlagen, die, wie ich glaube, mit den Tatsachen gut im Einklang steht.

Als Grundlage für meine Auffassung dient die Annahme, daß die Addition von Halogen, Halogenwasserstoff usw. an die Doppelbindung in der Weise vor sich geht, daß zunächst eine molekulare Anlagerung des Reagens an die ungesättigte Verbindung stattfindet. Dadurch wird die Doppelbindung geöffnet<sup>2)</sup>, und nun erst wandelt sich das intermediäre Anlagerungsprodukt in eine atomare Verbindung um.



Thermochemische Messungen ergeben<sup>3)</sup>, daß von den zwei geometrisch isomeren Äthylen-Verbindungen die labile Form größere Verbrennungswärme besitzt und somit mehr Energie enthält als die stabile Form. Durch Umlagerung in letztere kommt, wohl durch engeres Verknüpfen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, eine größere Sättigung zu stande, was ein Freiwerden von Energie zur Folge hat. Die labile Form muß demnach als eine ungesättigtere und somit reaktionsfähigere Verbindung angesehen werden als die stabile Form. Damit steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß von den beiden *m*-Nitro-*allo*-*α*-brom-zimtsäuren im festen Zustande nur die labile Form Brom addiert.

Wird nun die *m*-Nitro-*allo*-*α*-brom-zimtsäure in Lösung mit Brom behandelt, so wird zunächst eine molekulare Verbindung gebildet, indem sich Restaffinitäten betätigen:



<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Über die räumliche Anordnung der Atome in org. Molekülen; A. Werner, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Vierteljahrsschr. d. Naturf. Ges. in Zürich **36**, 129 [1891]; Zd. H. Skraup, Zur Theorie der Doppelbindung, M. **12**, 108 [1891]; siehe auch A. Werner, Stereochemie, S. 221.

<sup>2)</sup> Wir lehnen uns an die Anschauung von A. Werner über die Natur der Doppelbindung an.

<sup>3)</sup> W. A. Roth und R. Stoermer, B. **46**, 260 [1913].

Infolge dieser Addition findet also eine Öffnung der doppelten Bindung statt, worauf dank der hierdurch erlangten freien Drehbarkeit das Molekül in die begünstigte Position übergeht. Dadurch aber ist eine größere Absättigung zwischen den Äthylen-Kohlenstoffatomen zu stande gekommen, das Brom kann deshalb vom Molekül nicht mehr festgehalten werden, es wird abgespalten, wobei gleichzeitig die doppelte Bindung wieder hergestellt wird.

Läßt man aber das Brom auf die feste *m*-Nitro-*allo*- $\alpha$ -brom-zimtsäure einwirken, so findet auch hier zunächst Anlagerung und Öffnung der Doppelbindung statt, aber im festen Zustande kann der Übergang in die begünstigte Position nicht stattfinden, da die Moleküle sich gegenseitig an der Drehung verhindern. Das bloß molekular addierte Brom geht deshalb mit der Säure eine atomäre Bindung ein<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

#### *m*-Nitrophenyl- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-propionsäure.

Die zur Darstellung dieses Körpers nötige *m*-Nitro-zimtsäure wurde nach den Angaben von Tiemann<sup>2)</sup> durch fünfständiges Erhitzen eines Gemisches von 10 Tln. *m*-Nitro-benzaldehyd, 14 Tln. Essigsäure-anhydrid und 6 Tln. Natriumacetat auf 140—150° dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann in Wasser gegossen und abfiltriert. Beufs Reinigung wurde es in Soda gelöst und nach Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Das so erhaltene weiße Produkt besaß den richtigen Schmp. 196—197°.

30 g *m*-Nitro-zimtsäure wurden, nach Versuchen von Melik-Agamirian, in 50 g Eisessig suspendiert und dazu 25 g Brom hinzugefügt. Die Addition vollzog sich schnell unter Selbsterwärmung, wobei alles in Lösung ging. Nach einem Stehen krystallisierte das Dibromprodukt aus. Es wurde filtriert und der in Lösung noch verbliebene Teil durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisiert bildet die *m*-Nitrophenyl- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-propionsäure feine Nadelchen vom Schmp. 172°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich löslich in kochendem Wasser und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

0.1540 g Sbst.: 0.1615 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 45.29. Gef. Br 45.59.

<sup>1)</sup> Diese am Beispiel der *m*-Nitro-*allo*- $\alpha$ -brom-zimtsäure entwickelte Anschanung wird, sobald einige hierauf bezügliche Versuche zu Ende sein werden, an einer andren Stelle an Hand des vorhandenen Tatsachenmaterials noch eingehender geprüft werden. Da soll auch gezeigt werden, wie man mit ihrer Hilfe die scheinbare *trans*-Anlagerung, sowie manche andre Erscheinungen in einfacher Weise erklären kann.

<sup>2)</sup> B. 13, 2060 [1880].

Der Methylester wurde durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert er in Nadelchen, welche zu Rosettchen gruppiert sind. Schmp. 88—89°.

*m-Nitro- $\alpha$ -brom-styrol, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CHBr.*

10 g *m*-Nitrophenyl-dibrom-propionsäure und 3 g Natriumcarbonat wurden in 30 g Wasser gelöst und zwei Stunden auf 105° erhitzt. Das Styrolderivat setzte sich als schweres Öl ab, das nach dem Erkalten der Lösung fest wurde. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es bildet Nadelchen vom Schmp. 59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Ligroin. Durch 3-stündiges Erhitzen mit 1 Mol achtprozentigem alkoholischem Kali auf 130° konnte der Bromwasserstoff nicht abgespalten werden. Ausbeute 1 g = 15 % der Theorie.

0.1629 g Sbst.: 0.1360 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. Br 35.08. Gef. Br 35.18.

Die geringe Ausbeute beweist, daß das Styrolderivat bloß als Nebenprodukt der Reaktion betrachtet werden muß. Als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf *m*-Nitrophenyl-dibrom-propionsäure wurde die *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure vom Schmp. 116° erhalten.

*m-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure, Schmp. 217°.*

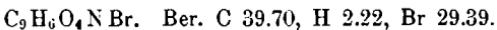
20 g *m*-Nitrophenyl- $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-propionsäure wurden zu einer Lösung von 6.5 g Kaliumhydroxyd in 50 g Alkohol hinzugefügt und drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, die Masse in Wasser gelöst und von einer geringen Menge *m*-Nitro-brom-styrol filtriert. Die Lösung enthält ein Gemisch der Kaliumsalze der beiden geometrisch-isomeren *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäuren, von denen die bei 217° schmelzende in sehr untergeordneter Menge vorkommt. Fügt man allmählich verdünnte Salzsäure hinzu, so fällt zunächst reine höher schmelzende Säure, dann ein Gemisch dieser mit der niedriger schmelzenden und zuletzt nur noch letztere in reinem Zustande aus.

Am besten verfährt man jedoch behufs Trennung der beiden Isomeren von einander in folgender Weise.

Die wäßrige Lösung der Kaliumsalze wird mit überschüssiger Säure versetzt, der Niederschlag filtriert und nach dem Trocknen mit soviel Benzol auf dem Wasserbade behandelt, daß gerade alles gelöst ist. Nun wird erkalten gelassen und das Auskristallisierte abfiltriert. Der Inhalt des Filters ergibt nach dem Umkristallisieren aus Benzol die *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure in reinem Zustande.

Sie bildet Nadelchen vom Schmp. 217°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Eisessig und unlöslich in Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In kochendem Wasser nur wenig löslich.

0.2160 g Sbst.: 0.3140 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1825 g Sbst.: 0.1244 g Ag Br.



Gef. » 39.65, » 2.51, » 29.01.

1 g der Säure wurde in Eisessig gelöst und mit 2 ccm Brom versetzt. Es wurde 15 Stunden stehen gelassen und dann noch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Versetzen mit viel Wasser fiel die unveränderte Säure vom Schmp. 217° aus. Nun wurde eine gewogene Menge Säure im trocknen und fein pulverisierten Zustande der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Nach 4 Tagen war keine Gewichtszunahme zu konstatieren.

Der Methylester wurde aus der Säure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffgas dargestellt. Er krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 104°. Besitzt einen angenehmen zimtartigen Geruch.

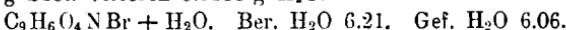
Der Ester wurde fein pulverisiert und in dünner Schicht 4 Tage lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Dabei hatte sich merkwürdigerweise nicht nur eine Addition von zwei Bromatomen vollzogen, sondern zugleich war auch noch ein drittes Bromatom substituierend in das Molekül eingetreten, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist.

0.5789 g Sbst. nahmen um 0.4591 g zu, während die Theorie für den Eintritt von 3 Bromatomen eine Gewichtszunahme von 0.4631 g verlangt.

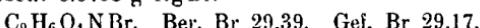
#### *m-Nitro-allo- $\alpha$ -brom-zimtsäure, Schmp. 116°.*

Die von der Nitro-brom-zimtsäure, Schmp. 217°, filtrierte Lösung wurde zur Trockne destilliert und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhielt so die *m-Nitro-allo- $\alpha$ -brom-zimtsäure* in Form kleiner Nadelchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthielten und bei 82—83° schmolzen. Durch Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure verloren sie das Krystallwasser und das resultierende Pulver besaß nunmehr den Schmp. 116°.

1.9580 g Sbst. verloren 0.1188 g H<sub>2</sub>O.



0.1102 g Sbst.: 0.0753 g AgBr.



Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig und sehr schwer in Ligroin. Nur durch sehr konzentriertes alkoholisches Kali gelingt es, den Bromwasserstoff abzuspalten. Dabei entsteht ein Körper, der in ganz schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisiert und bei 208° schmilzt. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Setzt man eine benzolische Lösung der Säure den direkten Sonnenstrahlen aus, so beobachtet man, daß bereits nach ca. 10 Minuten sich an den der Sonne zugewandten Partien des Glasgefäßes Krystalle absetzen, und nach 3—4 Stunden ist die Lösung in einen lockeren Brei, welcher aus Krüppelchen der höher schmelzenden Form gebildet ist, umgewandelt. Es zeigt sich, daß dabei bloß etwa 40% der angewandten Säure isomerisiert sind, und daß dieser Betrag selbst nach mehrtätigem Stehen in der Sonne nicht merklich höher wird. Als aber eine ganz verdünnte benzolische Lösung einer mehrständigen Bestrahlung durch eine Quecksilberlampe ausgesetzt wurde, war die Umwandlung quantitativ.

Löst man reine *m*-Nitro-*allo*- $\alpha$ -brom-zimtsäure in Chloroform und fügt Brom hinzu, so krystallisiert die höher schmelzende Form sofort aus. Destilliert man das Chloroform ab und vertreibt das Brom vollständig durch einiges Erwärmen auf dem Wasserbade, so findet man die *m*-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure in ganz reinem Zustande und vom scharfen Schmp. 217°. Die Umwandlung ist also von gar keiner Nebenreaktion begleitet.

Läßt man Bromdämpfe auf die in dünner Schicht ausgebreitete *allo*-Säure einwirken, dann findet Bromaddition statt.

1.12 g Säure hatten nach 4-tätigem Aufenthalt in einer Bromatmosphäre um 0.6858 g zugenommen. Die Theorie verlangt für die Addition von 2 Bromatomen eine Zunahme von 0.6610 g.

Der Methylester wurde wie üblich dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert er in Nadelchen vom Schmp. 70°. Er ist vollständig geruchlos. 0.4204 g Ester nahmen nach 4-tätigem Stehen in einer Bromatmosphäre um 0.2612 g zu. Die Theorie verlangt für den Eintritt von 2 Bromatomen eine Zunahme von 0.2350 g.

#### *m*-Nitro- $\beta$ -brom-zimtsäure.

Um das umständliche Arbeiten mit gasförmigem Bromwasserstoff zu umgehen, wurde folgendermaßen verfahren. Die Nitrophenylpropiolsäure wurde in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung konzentrierte Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Die *m*-Nitro- $\beta$ -brom-zimtsäure schied sich im Laufe von 24 Stunden allmählich ab. Sie wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Man erhielt Nadelchen vom Schmp. 177—179°. Mit 10-proz. alkoholischem Kali liefert sie die Nitrophenyl-propiolsäure zurück.

0.1504 g Sbst.: 0.1026 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NBr. Ber. Br 29.39. Gef. Br 29.04.

*m-Nitrophenyl-propiolsäure.*

*m-Nitro- $\alpha$ -brom-zimtsäure* wurde in Alkohol gelöst und unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 2 Mol. 10-proz. alkoholischem Kali in kleinen Anteilen versetzt. Jedesmal wurde mit dem weiteren Zusatz des Reagens bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewartet. Nachdem die berechnete Menge Kalilauge zugegeben war, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol wurde nun abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Eine Trübung, welche von einer nicht unbeträchtlichen Menge *m-Nitrophenyl-acetylen* herrührte, wurde durch Ausäthern entfernt und hierauf wurde angesäuert, der Niederschlag in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Durch Umkristallisieren der zurückgebliebenen festen Masse aus einer Mischung von Benzol und Ligroin erhielt man kleine, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 143°.

0.1996 g Sbst.: 0.4136 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 56.52, H 2.63.

Gef. » 56.50, » 2.77.

Die *m-Nitrophenyl-propiolsäure* ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig und unlöslich in Ligroin. Sie ist ferner leicht löslich in heißem Wasser; beim Erkalten erstarrt die wässrige Lösung zu einer Gallerte. Betrachtet man etwas davon unter dem Mikroskop, so beobachtet man Bündel von ganz feinen, parallel zu einander angeordneten Fäden, die in Wasser eingebettet sind. Durch scharfes Absaugen lässt sich das Wasser nicht vollständig entfernen. Dies gelingt erst bei mehrtätigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure, wobei die Säure in Form einer zusammengebackenen Masse zurückbleibt, welche den richtigen Schmp. 143° besitzt.

0.5446 g Säure wurden 3 Tage lang der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Es fand eine Gewichtszunahme von 0.4590 g statt. Für den Eintritt von 2 Bromatomen berechnet sich eine Zunahme von 0.4562 g.

Dem Brom gegenüber verhält sich also die *m-Nitrophenyl-propiolsäure* wie die beiden Isomeren, die *o*- und *p*-*Nitrophenyl-propiolsäure*, welche ebenfalls nicht mehr als zwei Bromatome aufnehmen können. In den sonstigen Eigenschaften aber ähnelt sie mehr der nicht nitrierten Phenyl-propiolsäure. Wie diese schmilzt sie unzersetzt und lässt sich mit Wasser kochen, ohne Kohlensäure abzuspalten, während die beiden erwähnten Isomeren unter Zersetzung schmelzen und beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und die entsprechenden Nitrophenyl-acetylene zerfallen. Dieser Zerfall kann jedoch auch bei der *m-Nitrophenyl-propiolsäure* erzielt werden, wenn sie unter denselben Bedingungen behandelt wird, unter welchen auch der Zerfall

der nicht nitrierten Phenyl-propiolsäure bewerkstelligt wird, nämlich durch Erhitzen der Säure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140—150°.

#### *m*-Nitrophenyl-acetylen.

1 Tl. *m*-Nitrophenyl-propiolsäure und 15 Tle. Wasser wurden 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres fand man darin das *m*-Nitrophenyl-acetylen als braunes Öl. Es wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Es stellt eine bei 120° unter 11 mm Druck siedende farblose Flüssigkeit von eigentümlichem aromatischem Geruch dar. Beim Stehen, selbst im zugeschmolzenen Röhrchen, wird sie gelb.

0.1852 g Sbst.: 0.4424 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.27, H 3.43.

Gef. » 65.13, » 3.45.

Versucht man, das Nitrophenyl-acetylen unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, so zersetzt es sich explosionsartig. Eine ebensolche Zersetzung tritt zuweilen ein, wenn man es, ohne zu kühlen, mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat einen grünlich-gelben, voluminösen Niederschlag, mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung einen rotbraunen, gallertartigen, wie Eisenhydroxyd aussehenden Niederschlag. Ein bereits 5 Monat altes Präparat erstarre, bei Gelegenheit des Übergießens in ein andres Röhrchen, zu gelben Krystallen, welche bei 26° schmelzen: sie sind äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Eisessig. Durch Addition von 1 Mol. Wasser entsteht das *m*-Nitro-acetophenon. Die Addition geschah in folgender Weise:

Das *m*-Nitrophenyl-acetylen wurde mit 80-prozentig. Schwefelsäure tropfenweise und unter Kühlung vermischt und dann wurde die Mischung vorsichtig erwärmt, wobei das Nitrophenyl-acetylen ohne Zersetzung in Lösung ging. Nun wurde erkalten gelassen und dann in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene *m*-Nitro-acetophenon zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmp. 81°. Eine Mischprobe mit dem durch Nitrieren des Acetophenons dargestellten *m*-Nitro-acetophenon gab keine Schmelzpunktsdepression.

#### *m*-Nitro-*cis*- $\alpha,\beta$ -dibrom-zimtsäure.

Fügt man zu der in Chloroform gelösten *m*-Nitrophenyl-propiolsäure Brom hinzu, lässt 24 Stunden im Dunkeln stehen und destilliert das Chloroform schnell ab, so erhält man nach Umkrystallisieren der zurückgebliebenen Masse aus einer Mischung von Benzol und Ligroin warzenförmige Krystalle vom Schmp. 135—136°.

0.2021 g Sbst.: 0.2094 g Ag Br.

$C_9H_5O_4NBr_2$ . Ber. Br 45.55. Gef. Br 44.10.

Läßt man eine Chloroform-Lösung dieser Säure, welche mit einigen Tropfen Brom versetzt ist, einen Tag in der Sonne stehen, so kristallisiert die in Chloroform viel schwerer lösliche und bei 162° schmelzende *trans*-Form aus.

*m-Nitro-trans- $\alpha,\beta$ -dibrom-zimtsäure.*

Schließt man bei der Bromierung der *m*-Nitrophenyl-propiolsäure das Licht nicht aus und erwärmt man dabei außerdem auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemisch der beiden geometrisch-isomeren *m*-Nitro- $\alpha,\beta$ -dibrom-zimtsäuren. Diese trennt man von einander, indem man das Chloroform abdestilliert, den Rückstand in Benzol löst und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt, wobei die *trans*-Form in Nadeln auskrystallisiert. Filtriert man diese ab und fügt zum Filtrat wiederum Ligroin bis zur Trübung, so krystallisieren die warzenförmigen Krystalle der *cis*-Form neben wenig Nadeln der *trans*-Form aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man die *trans*-Form in Form schöner, langer Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1905 g Sbst.: 0.1998 g Ag Br.

$C_9H_5O_4NBr_2$ . Ber. Br 45.55. Gef. Br 44.63.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

**476. Siegfried Hilpert und Martin Ditmar: Über die Methylierung von Metallen durch Einwirkung von Aluminiumcarbid auf die gelösten Salze derselben<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Anorganisch-chemischen Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1913.)

Zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Metallcarbideu hat man bisher meist nur die Zersetzung mit Wasser und Säuren oder die Oxydationsprodukte studiert. Wir haben nun versucht, diese chemische Charakterisierung weiter dadurch zu vervollkommen, daß wir auch die Umsetzung der Carbide mit Lösungen von Metallsalzen in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Wir begannen mit dem Aluminiumcarbid, und es ist uns jetzt gelungen, auf diesem Wege eine direkte Synthese von Metall-Methylverbindungen durchzuführen. So bildet sich beim Eintragen von

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.