

## 169. S. Gabriel: Über einige Orthoderivate der Zimtsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Juni 1916.)

I. *o*-Nitro-zimtsäure.

Die Säure wird meistens durch Nitrieren der Zimtsäure hergestellt, wobei bekanntlich ein Gemisch von *ortho*- und *para*-Verbindung entsteht, dessen Trennung mit gewissen Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Bequemer benutzt man den leicht zugänglichen *o*-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterial, den man dem Perkinschen Verfahren unterwirft; über die Ausbeuten nach dieser Reaktion lagen keine Angaben<sup>1)</sup> vor, da sie seinerzeit nur zum Nachweis des *o*-Nitrobenzaldehyds ausgeführt worden ist. Doch eignet sie sich auch, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist, zur schnellen und ergiebigen Darstellung der *ortho*-Säure.

10 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 13 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g frisch geschmolzenem, gepulvertem Kaliumacetat im Ölbade auf ca. 130–140° unter Umschwenken erhitzt; sobald die Reaktion unter Aufkochen beginnt, nimmt man den Kolben heraus und erwärmt, wenn das Aufkochen vorüber, noch etwa 15 Minuten auf 140°. Dann wird das Ganze mit überschüssiger Sodalösung gekocht, vom ungelösten Harz filtriert und aus dem heißen Filtrat die Nitrozimtsäure mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 8.5, d. h.  $\frac{2}{3}$  der Theorie.

Hierbei sei bemerkt, daß E. Knoevenagel<sup>2)</sup> aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd über das *o*-Nitrobenzyliden-anilin durch Behandlung mit Malonsäure 50 % der Theorie an *o*-Nitrozimtsäure erhalten hat.

II. *o*-Amino-zimtsäure.

*o*-Phthalimido-zimtsäure,  $C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ , wird erhalten, wenn man Phthalsäureanhydrid (3.6 g) und *o*-Amino-zimtsäure (4.0 g) innig gemischt bei etwa 210° bis zum Aufhören der Wasserabgabe erhitzt und dann zur Vollendung der Umsetzung bei 250° zusammenschmilzt. Das Produkt krystallisiert aus 40 ccm siedendem Eisessig in kurzen Prismen vom Schmp. 240–241°; Ausbeute 5.7 g.

0.1544 g Subst.: 0.3925 g  $CO_2$ , 0.0512 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{11}NO_4$ . Ber. C 69.62, H 3.84.

Gef. » 69.33, » 3.71.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und R. Meyer, B. 14, 830 [1881].

<sup>2)</sup> E. Knoevenagel, B. 31, 2609 ff. [1898].

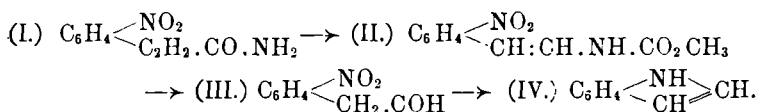
Um diese Säure in ihr Amid,  $C_6H_4O_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.NH_2$ , zu verwandeln, wurde sie (0.9 g) mit Pentachlorphosphor (0.7 g) und einigen ccm Phosphoroxychlorid gekocht, die entstandene Lösung im Vakuum bei  $100^\circ$  vom Oxychlorid befreit und das zurückbleibende krystallinische, über  $100^\circ$  schmelzende Säurechlorid in trockenem Benzol gelöst mit Ammoniakgas behandelt. Das Produkt wird abgesogen, mit Wasser vom Salmiak befreit und aus etwa 100 Tln. siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält rhombische Platten und Prismen (0.4 g) vom Schmp.  $258-260^\circ$ .

0.1531 g Subst.: 0.3918 g  $CO_2$ , 0.0604 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 69.86, H 4.11.

Gef. » 69.79, » 4.41.

R. A. Weerman<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß man *o*-Nitro-zimtsäureamid (I) durch Behandlung mit Natriumhypochlorit und Holzgeist in *o*-Nitrostyryl-carbaminsäureester (II) überführen, diesen durch Säure zu *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd (III) aufspalten und letzteren zu Indol (IV) reduzieren kann:



Auf analogem Wege sollte man aus der vorbeschriebenen Phthalylverbindung durch Natriumhypochlorit den *o*-Phthalimidostyryl-carbaminester,  $C_6H_4O_2N.C_6H_4CH:CH.NH.CO_2CH_3$ , und aus diesem durch Spaltung den *o*-Aminophenyl-acetaldehyd resp. das um  $H_2O$  ärmere Indol gewinnen.

Dies gelingt ohne Isolierung der Zwischenprodukte wie folgt:

2.7 g *o*-Phthalimido-zimtsäureamid werden mit 30 ccm Holzgeist und 15 ccm Natriumhypochloritlösung<sup>2)</sup> vermischt; es tritt Erwärmung ein. Nachdem die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden ist, wird das Ganze auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit sehr wenig Wasser angerieben, abgesogen und in lauem Wasser gelöst, die Lösung heiß mit Salzsäure versetzt, wobei eine schleimige, harzige Fällung (2.5 g) entsteht. Beim Destillieren mit 20 ccm 15-prozentiger Kalilauge liefert sie Indol (0.15 g).

### III. *o*-Cyan-zimtsäure, $CN.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ .

Für die Darstellung dieser Säure bestehen 3 Vorschriften: 1. Aus *o*-Cyanbenzalchlorid nach der Perkinschen Reaktion<sup>3)</sup>, wobei nur

<sup>1)</sup> A. 401, 1 [1913].

<sup>2)</sup> Nach R. A. Weerman, A. 401, 5, bereitet.

<sup>3)</sup> A. Drory, B. 24, 2574 [1891].

geringe Ausbeuten erhalten werden; 2. aus Salzen des Nitroso- $\beta$ -naphthols durch Isomerisation bei 250°<sup>1)</sup>, die sich gleichfalls als sehr wenig ergiebig erwies, da viel dunkle Nebenprodukte entstanden; 3. aus *o*-Aminozimtsäureester nach der Sandmeyerschen Reaktion<sup>2)</sup>, wobei zunächst der Ester der gewünschten Säure erhalten wird, den man alsdann verseift.

Es zeigte sich, daß man sie direkt gewinnen kann, wenn man die freie *o*-Aminsäure statt ihres Esters benutzt und zwar wie folgt verfährt.

Nach E. Fischer und H. Kuzel<sup>3)</sup> wurden 5 g *o*-Aminozimtsäure in 4.5 ccm konzentrierter Salzsäure und 35 ccm Wasser gelöst, abgekühlt, der Brei in 250 ccm 10-prozentiger Natriumnitritlösung eingetragen, ev. filtriert und in eine warme Lösung von Kaliumkupfercyanür (aus 9 g Kupfervitriol und 12 g Cyankalium in 50–60 ccm Wasser) unter Umschütteln eingetragen. Nachdem die Lösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt worden ist, wird sie filtriert; aus dem Filtrat scheiden 40 ccm rauchender Salzsäure einen Niederschlag ab, den man abfiltriert und durch Aufkochen mit 40 ccm 20-prozentiger Salzsäure von Kupferverbindungen befreit. Der ungelöste Rückstand wird aus der 35–40-fachen Menge kochenden Alkohols oder auch aus ca. 50 ccm siedendem Eisessig umkrystallisiert, dem man zur Verminderung der Dunkelfärbung einige Tropfen starker Salpetersäure zusetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

Zur Überführung in das *o*-Cyan-zimtsäureamid,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , wurde die Säure (0.7 g) mit Pentachlorphosphor (1 g) im Kolben auf dem Wasserbade verflüssigt, das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 100° abdestilliert, und das hinterbleibende Cyanzimtsäurechlorid, eine radialfaserige unter 100° schmelzende Krystallmasse, in benzolischer Lösung mit Ammoniakgas im Überschuß behandelt; die nach dem Verdunsten des Benzols verbliebene feste Substanz befreit man mit Wasser vom Salmiak und löst sie in etwa 200 ccm kochendem Wasser. Beim Erkalten fällt das Amid in Nadeln und Blättern vom Schmp. 203–204° aus.

0.1551 g Subst.: 0.3979 g  $\text{CO}_2$ , 0.0672 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 69.78, H 4.65.

Gef. » 69.97, » 4.85.

Das *o*-Cyan-zimtsäurechlorid (s. o.) ist fast unlöslich in Petroläther, krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmp. 94–96° und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

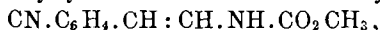
<sup>1)</sup> Bayer & Co., D. R.-P. 116123 (C. 1901, I, 69).

<sup>2)</sup> G. Komppa, B. 27 Ref., 262 [1894].

<sup>3)</sup> A. 221, 272 [1883].

Das Amid kann man nach dem Verfahren von R. A. Weerman in

$\alpha$ -Cyanstyryl-carbaminsäure-methylester,



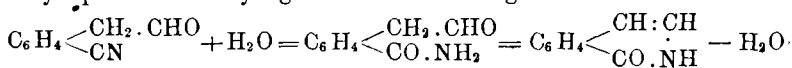
überführen, indem man es (0.8 g) in 6 ccm Holzgeist aufschlämmt, mit 7.5 ccm Natriumhypochloritlösung (s. o.) schüttelt, wobei allmählich Lösung eintritt, und dann das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis es orangerot geworden ist. Beim Erkalten fallen Krystallnadelchen aus, die sich sehr schwer selbst in kochendem Wasser lösen und bei 175° schmelzen. Ausbeute ca. 0.27 g.

0.1405 g Sbst.: 0.3365 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.34, H 4.95.

Gef. » 65.32, » 5.09.

Bei der Hydrolyse dieses Urethans war, wenn die Cyangruppe intakt blieb, *o*-Cyanphenyl-acetaldehyd CN.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.COH, und wenn sie verseift wurde, der Halbaldehyd der Homophthalsäure COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.COH zu erwarten, der ev. als Ausgangsmaterial für eine Isochinolin-Synthese<sup>1)</sup> hätte dienen können. Kocht man 2 g Urethan mit 40 ccm 20-prozentiger Salzsäure eine halbe Stunde, filtriert nach dem Verdünnen mit 40 ccm Wasser vom Harz (0.5 g) ab, entfärbt das Filtrat mit Kohle und dampft es dann im Vakuum bei 60° völlig ein, so hinterbleibt eine schneeweiße Kruste (0.6 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als Isocarbostyryl vom Schmp. 209° erwies. Letzteres ist also aus dem offenbar zunächst entstandenen *o*-Cyanphen-acetaldehyd gemäß der Gleichung:



hervorgegangen.

#### IV. Zimt-*o*-carbonsäure

geht leicht in ihr Chlorid, Cl.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.Cl (aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 69.5—70.5°) über, wenn man sie (0.9 g) mit Pentachlorphosphor (1.1 g) im Wasserbade erwärmt und das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 100° abdestilliert.

0.2911 g Sbst.: 0.3612 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 31.00. Gef. Cl 30.68.

In Ligroin mit überschüssigem Ammoniakgas behandelt, liefert es das Diamid, NH<sub>2</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO.NH<sub>2</sub>, das aus wenig heißem Wasser oder aus viel Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 200—201° anschießt.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 19, 1654 [1886].

0.1459 g Sbst.: 0.3395 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O. — 0.1557 g Sbst.: 20.3 ccm N (20°, 751 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 63.46, » 5.44, » 14.79.

In der Absicht, zu der halbseitig veresterten *o*-Zimtcarbonsäure, CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:CH.CO<sub>2</sub>H, zu gelangen, sollte der »wahre« *o*-Phthalaldehydsäureester, CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COH, der Perkinschen Reaktion unterworfen werden.

Zur Gewinnung des letzteren hat man nach H. Meyer<sup>1)</sup> Phthalaldehydsäure entweder mit Thionylchlorid zu erwärmen und nach Entfernung des überschüssigen Chlorids mit Holzgeist zu behandeln oder die Säure mit Holzgeist und etwas Schwefelsäure zu kochen: das ölförmige Produkt, der wahre Methylester, soll bei 220—222° sieden und auf Anregung mit dem bei 44° schmelzenden Phthalaldehyd-

säure-pseudoester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH(OCH}_3\text{)} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ , nicht erstarren.

Nach diesen Vorschriften arbeitend, erhielt ich aber stets den Pseudoester: das Öl erstarrte nämlich fast völlig auf Anregung mit dem Pseudoester, der übrigens, entgegen der bisherigen Angabe, nicht bei 242—245°, sondern erst bei 285—287° unter 761 mm Druck siedet.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß, wenn nach H. Meyers Vorschrift der wahre Ester entsteht, bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf die Säure sich zunächst das wahre Chlorid der Phthalaldehydsäure, Cl.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COH, gebildet haben mußte; allein meine Beobachtung sprach dafür, daß das isomere, bisher unbekannte  $\alpha$ -Chlorphthalid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CHCl} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{O}$ , entstanden war.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden 2 g Phthalaldehydsäure mit 5 ccm reinem Thionylchlorid gekocht und die Lösung im Vakuum auf dem Wasserbade verdunstet; der erstarrte Rückstand gab, in Petroleum gelöst, Krystalle vom Schmp. 61°; diese erwiesen sich identisch mit einem Produkte, welches erhalten wurde, indem man in 6.7 g Phthalid bei 140° Chlor einleitete, bis die Gewichtszunahme 1.7 g betrug. Der Körper wurde nach dem Aufstreichen auf Ton aus Petroläther in 6-eckigen Platten vom Schmp. 60—61° gewonnen und bestand aus

$\alpha$ -Chlor-phthalid, CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CHCl.O.

0.2936 g Sbst., mit Natriumäthylat gekocht: 17.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>.

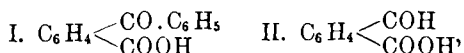
C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.79.

<sup>1)</sup> M. 25, 496 [1904].

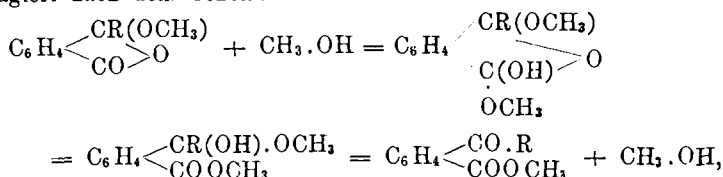
Diese Beobachtung macht es erklärlich, daß nach der Behandlung der Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid und dann mit Holzgeist der Pseudoester,  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) - \text{O}$ , und nicht der wahre Ester entsteht.

Hierzu sei aber Folgendes bemerkt:

Bei den *o*-Carbonsäuren der aromatischen Ketone, z. B. der *o*-Benzoylbenzoesäure (I.), die ihrer Konstitution nach der Phthalaldehydsäure (II.) vergleichbar sind:



liegen die Verhältnisse so, daß aus ersteren nach den Untersuchungen von G. Eggerer und H. Meyer<sup>1)</sup> durch Thionylchlorid ausnahmslos das Chlorid der  $\psi$ -Form bzw. durch weitere Behandlung mit Alkohol immer primär der  $\psi$ -Ester gebildet wird, daß aber dieser an sich stabile Ester bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagiert nach dem Schema:



d. h. in den normalen Ester übergeben kann.

Ob bei dem  $\psi$ -Ester der Phthalaldehydsäure eine ähnliche Isomerisation durchführbar ist, bleibt zu entscheiden.

Hrn. Dr. Eugen Immendorfer habe ich wiederum für sachkundige Mitarbeit bestens zu danken.

## 170. Wilhelm Prandtl: Über die Oxydation von Mangansalz zu Manganisalz durch salpetrige Säure.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

Das zweiwertige Mangan läßt sich in wäßriger Lösung durch salpetrige Säure leicht zu dreiwertigem oxydieren, und letzteres kann dann als Manganichlorid oder intensiv gefärbtes Manganioxalat

<sup>1)</sup> M. 34, 71 [1913].