

Di-[*o*-nitro-benzyl]-methylcarbaminsäure-ester,  
 $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$ . Ber. C 56.82, H 4.74. Gef. C 56.61, H 5.02.

Zur Verseifung und Spaltung erhitzt man 5 g Ester mit 16 ccm englischer Schwefelsäure und 8 ccm Wasser etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $120^\circ$ , bis keine Kohlensäure mehr entweicht und gibt vorsichtig 25 ccm warmes Wasser hinzu, worauf beim Erkalten ein Sulfat auskrystallisiert. Die daraus abgeschiedene Base wird ausgeäthert, ist zunächst ölig, erstarrt allmählich und schießt aus wenig Alkohol in farblosen sechseitigen Tafeln vom Schmp.  $82\text{--}83^\circ$  an. Sie löst sich in Ligroin und Äther ziemlich schwer, in den sonstigen Mitteln leicht und ist

Di-[*o*-nitro-benzyl]-methylamin,  $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 59.34, H 4.98. Gef. C 59.71, H 5.22.

Durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen der Base (1 g) mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rotem Phosphor erhält man das Jodhydrat des Di-[*o*-amino-benzyl]-methylamins,  $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot 3\text{HJ}$ , in derben Krystallen, die sich oberhalb  $230^\circ$  allmählich zersetzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}_3$ . Ber. J 60.94. Gef. J 60.59.

Das entsprechende Chlorhydrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}_3$ , krystallisiert in Rhomben oder schief abgeschnittenen Säulen und sintert oberhalb  $260^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}_3$ . Ber. Cl 30.39. Gef. Cl 30.36.

Die freie Base, ein Öl, erstarrt glasig und löst sich wenig in Wasser mit alkalischer Reaktion.

#### 419. Alfred Jaenisch: Zur Kenntnis der *o*-Nitro-hydrozimtsäure.

[Aus d. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Säure benutzte ich im allgemeinen das von Reißert<sup>1)</sup> angegebene Verfahren, das ich in einigen Punkten zur Erhöhung der Ausbeute abänderte:

Der *o*-Nitrobenzyl-malonester wurde nach Reißert (l.c.) und H. Leuchs<sup>2)</sup> zu 70% der theoret. Ausbeute erhalten; er bildet ein bei  $210\text{--}215^\circ$  unter 12—13 mm siedendes Öl. Zur Verseifung werden 12 g Roh-ester, ohne zu erwärmen, mit 9—10 ccm 33-proz. Natronlauge 5—10 Min. geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung eine Emulsion entsteht, und nun unter Wasserkühlung weiter geschüttelt, wobei plötzlich Lösung eintritt und häufig das Natriumsalz der Säure ausfällt. Alsdann verdünnt man mit dem 3-fachen Volumen Wasser, filtriert vom Di-nitrobenzyl-malonester ab, säuert an und läßt über Nacht stehen: dabei krystallisiert die *o*-Nitrobenzyl-malonsäure so rein aus, daß ihre Reinigung über das Ammoniumsalz unnötig ist. Ausbeute 60% der Theorie. Die Säure gibt bei  $170^\circ$  Kohlensäure ab und hinterläßt einen dunklen Rückstand, aus dem durch 30 Tle. kochendes Wasser und Tierkohle die *o*-Nitro-hydrozimtsäure (Schmp.  $115^\circ$ ) gewonnen wird. Ausbeute: 13—14 g aus 34 g *o*-Nitrobenzylchlorid, d.i. 30—36% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 29, 644 [1896].

<sup>2)</sup> B. 44, 1510 [1911].

Eigenschaften: Ag-, Pb-, Cu-, Hg-, Ba-, Ca- und Zn-Salze sind krystallinisch, die beiden letzteren enthalten 2 Mol. Krystallwasser. Der Methylester, ein Öl, siedet bei 171—172° unter 12 mm Druck.

Das Chlorid,  $O_2N.C_6H_4.C_2H_4.CO.Cl$ , mittels Pentachlorphosphors bereitet, verbleibt nach dem Abdestillieren des Oxychlorids im Vakuum bei 100° als erstarrendes Öl und schießt aus viel Petroläther in Nadeln vom Schmp. 43° an.

$C_9H_8O_3NCl$ . Ber. Cl 16.60. Gef. Cl 16.41.

Das Amid,  $O_2N.C_6H_4.C_2H_4.CO.NH_2$ , aus dem Chlorid in Benzol durch Ammoniakgas bereitet, bildet aus viel kochendem Wasser farblose Tafeln und Nadeln vom Schmp. 121—122° (Analyse). Um es nach A. W. Hofmann zum Amin abzubauen, wurde es (3 g) in eine gekühlte Lösung von 1 ccm Brom in 35 ccm 10-proz. Kalilauge eingetragen und dann mit 8 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt: Es fiel das Brom-amid,  $C_8H_9O_3N_2Br$ , in gelben Krystallnadeln vom Schmp. 136—137° aus (Analyse). Letzteres wurde in der gleichen Menge Kalilauge auf 80—90° erwärmt, wobei sich ein rötliches Öl abschied, aus dem mit Salzsäure das salzsaure [ $\beta$ -o-Nitrophenyl-äthyl]-amin,  $O_2N.C_6H_4.C_2H_4.NH_2$ , Tafeln vom Schmp. 174.5°, resultierte (Analyse); das Salz ist in Wasser leicht, in Äther schwer löslich. Die freie Base, ein Öl, reagiert stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, destilliert bei 147° unter 13 mm Druck.

Ihr Pikrat schmolz bei 148.5°, wie auch Johnson und Guest<sup>3)</sup> fanden, die es aus Phenyläthyl-acetamid bereiteten. Dagegen gaben sie den Schmp. des o-Nitrophenyl-acetamids zu niedrig (86—88°) an, während ich ihn bei einer aus obigem Chlorhydrat bereiteten Probe bei 102—103° fand (Analyse).

[ $\beta$ -o-Nitrophenyl-äthyl]-benzamid,  $O_2N.C_6H_4.C_2H_4.NH.CO.C_6H_5$ , stellt Nadelbüschel vom Schmp. 98° dar (Analyse) und liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor das entsprechende [ $\beta$ -o-Aminophenyl-äthyl]-benzamid,  $H_2N.C_6H_4.C_2H_4.NH.CO.C_6H_5$ , das, aus dem entstandenen Jodhydrat abgeschieden, aus viel heißem Wasser in Blättchen vom Schmp. 135° anschoß (Analyse). Es ist im Vakuum unzersetzt destillierbar, spaltet also nicht zwischen  $NH_2$  und CO Wasser ab, wobei ein Siebenring entstehen müßte<sup>4)</sup>.

[ $\beta$ -o-Nitrophenyl-äthyl]-phthalimid,  $O_2N.C_6H_4.C_2H_4.N < C_6H_4O_2$ , wird aus dem Chlorhydrat der Nitrobase durch Zusammenschmelzen mit Phthalsäure-anhydrid bei 180° erhalten und krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 120—121° (Analyse); es gibt mit Zinnchlorür in Eisessig und Salzsäure das Zinnsalz des [ $\beta$ -o-Aminophenyl-äthyl]-phthalimids; diese Base bildet platte Nadeln vom Schmp. 163° und ist im Vakuum destillierbar.

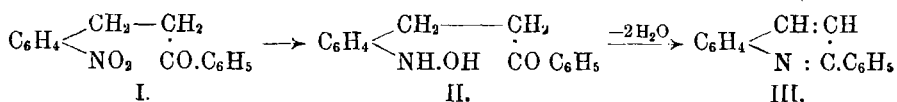
Die entsprechend dargestellten Verbindungen: [ $\beta$ -o-Nitro- resp. -o-Aminophenyl-äthyl]-succinimid,  $C_{12}H_{12}O_4N_2$  resp.  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ , bilden Nadeln vom Schmp. 116° resp. 141°.

Das durch Reduktion mit heißer Jodwasserstoffsäure und Phosphor aus der Nitrobase bereitete [ $\beta$ -o-Aminophenyl-äthyl]-amin,  $H_2N.C_6H_4.C_2H_4.NH_2$ , gibt das Salz X, 211J in gelben Nadeln und Blättchen vom unscharfen Schmp. 260°, ein Chlorhydrat bei 181° sinternd, ein Pikrat bei 142—143° schmelzend, ein Benzoylderivat vom Schmp. 139—140°.

<sup>3)</sup> Am. 43, 310.

<sup>4)</sup> vergl. dazu das Verhalten des entspr. o-Aminobenzyl-benzamids,  $H_2N.C_6H_4.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ , das unter gleichen Bedingungen einen Sechsring (Chinazolin-Körper) liefert: S. Gabriel und R. Jansen, B. 23, 2310 [1890].

*o*-*o*-Nitrobenzyl-acetophenon (I), aus *o*-Nitrobenzyl-acetylchlorid und Benzol mit Chloraluminium bereitet, krystallisiert aus Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 68—69° und gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor das schon bekannte 2-Phenyl-chinolin (III) vom Schmp. 81°; offenbar tritt intermediär ein Hydroxylamin-Derivat (II) auf.



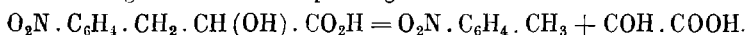
Analog wurden gewonnen unter Anwendung von Anisol statt Benzols:  $\gamma$ -Nitrophenyl- $\alpha$ -keto- $\alpha$ -anisylpropan, aus Alkohol in gelblichen Stäbchen vom Schmp. 59°, und daraus 2-Anisyl-chinolin in Blättchen vom Schmp. 123.5°.

Ähnlich wie in den beiden vorangehenden Fällen führt die Reduktion des aus Natrium-methyl-acetessigester und *o*-Nitrobenzylchlorid in Benzol-Lösung nach 36-stdg. Stehen erhältlichen *o*-Nitrobenzyl-methyl-acetessigesters (Öl) zu einem Chinolin- (nicht Dihydrochinolin-) Derivat, nämlich dem bekannten 2,3-Dimethyl-chinolin vom Schmp. 64.5° (statt 67.5°).

*o*-Nitro-hydrozimtsäurenitril wird aus dem oben beschriebenen Amid mittels Thionylchlorids gewonnen; es schießt aus Petroläther in verfilzten Fäden vom Schmp. 41—42° an, verflüchtigt sich mit Wasserdampf und wird mit Zinnchlorür und Salzsäure zu  $\alpha$ -Amino-chinolin (Schmp. 136°) reduziert.

$\alpha$ -Brom-*o*-nitro-hydrozimtsäure läßt sich aus 2 g Nitro-säure, 2 g rotem Phosphor durch Auftröpfeln von 1.6 ccm Brom und allmähliches Erhitzen auf 100° bis zur Beendigung der Bromwasserstoff-Abgabe (3—4 Stdn.) erhalten. Aus 300 ccm heißem Wasser, dann aus Benzol umkrystallisiert, bildet sie Rhomboeder vom Schmp. 115—116°. Sie kann auch durch Schmelzen aus der *o*-Nitrobenzyl-brom-malonsäure,  $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , erhalten werden, welche durch Bromieren der *o*-Nitrobenzyl-malonsäure in Äther, zweckmäßig im Sonnenlicht, entsteht, aus lauem Wasser in Prismen anschießt und bei 143° unter Aufperlen schmilzt.

$\alpha$ -Oxy-*o*-nitro-hydrozimtsäure,  $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , ist aus der Brom-nitro-säure nicht durch Stehenlassen mit kalter Natron-, Soda- oder Ammoniaklösung zu erhalten; heiße Baryt-, Natron- und Ammoniaklösung führt zu *o*-Nitro-zimtsäure; dagegen entsteht die Oxy-säure, wenn man die bromierte Säure mit der äquivalenten Menge Silbernitrat kocht und die Lösung wiederholt ausäthert. Sie bildet aus Wasser rechteckige Tafeln vom Schmp. 103° und zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge ziemlich glatt unter Abspaltung von *o*-Nitro-toluol:



Das zweite Spaltprodukt wurde nicht nachgewiesen.