

Crotonsäureamid. Nach Pinner (diese Berichte XVII, 2008) krystallisiert das Crotonamid in bei 149—152° schmelzenden Nadeln. Wir versuchten diesen Körper darzustellen durch Erhitzen von crotonsäurem Ammoniak (bereitet durch Fällen einer ätherischen Crotonsäurelösung mit Ammoniakgas) im Rohr, durch Behandeln von Crotonsäurechlorid mit Ammoniak und durch Erhitzen von Crotonsäure-Aethylester mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100—150°. In allen Fällen erhielten wir nur einen Syrup, der sich ziemlich leicht in Wasser löste. Wir erinnern, dass Pinner sein Crotonamid nicht aus Crotonsäure dargestellt hat.

4. Sulfobuttersäure, $C_4H_8SO_5$. Crotonsäure verbindet sich mit Alkalisulfiten zu Salzen einer Sulfobuttersäure. Man erhitzt Crotonsäure mit der wässerigen Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfid im Rohr auf 130°.

Das Baryumsalz, $C_4H_6SO_5 \cdot Ba + 2H_2O$, ist krystallinisch; es wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Gefunden Wasser = 9.7 und 10.6 pCt. (bei 180°), (berechnet = 10.6 pCt.) und Baryum = 45.2 und 45.3 pCt. (ber. = 45.2 pCt.).

Das Bleisalz, $C_4H_6SO_5 \cdot Pb$ wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt, erstarrt aber nach einiger Zeit. Gefunden 55.9 pCt. Pb; berechnet = 55.5 pCt. Pb.

Auch Tiglinsäure und Angelikasäure verbinden sich in höherer Temperatur leicht mit Alkalisulfiten.

St. Petersburg, technologisches Institut.

96. F. Kinkelin: Ueber eine Darstellungsweise des Metanitro-zimmtaldehyds.

(Eingegangen am 24. Februar.)

G. Peine hat auf Anregung des Hrn. Prof. Tiemann (diese Ber. XVII, 2117) eine Synthese des Zimmtaldehyds beschrieben, die hoffen liess, auf gleichem Wege auch zu den Nitroderivaten dieses Aldehyds zu gelangen.

• Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Miller habe ich zunächst den Metanitrobenzaldehyd in Reaktion gezogen und ihn mit Acetaldehyd, Wasser und Natronlauge in den von obigem Herrn angegebenen Verhältnissen 8—10 Tage bei 30° sich selbst überlassen. Es resultirte ein dunkelgelbes Oel, aus welchem nur unbedeutende Mengen von Metanitrozimmtaldehyd isolirt werden konnten. Versuche

mit der Methode, welche Baeyer und Drewsen (diese Ber. XVI, 2205) zur Darstellung des Orthonitrozimmtaldehyds angewendet haben, ergaben noch schlechtere Resultate.

Es ist mir nun gelungen, durch nachfolgende Abänderung der Gewichtsverhältnisse der Ingredienzien und durch Zusatz von Alkohol den gesuchten Aldehyd in einem nur zwölfstündigen Prozess und in vortrefflicher Ausbeute zu gewinnen.

100 g Metanitrobenzaldehyd werden in 2 L Alkohol gelöst, die Lösung wird mit 4 L Wasser versetzt und die so entstandene milchige Flüssigkeit sofort mit 35 g käuflichen Acetaldehyds und 70 g 10procentiger Natronlauge vermischt. Die Reaktion beginnt alsbald, die Mischung färbt sich dunkelbraun und der Metanitrozimmtaldehyd scheidet sich in Flocken aus, die von einem Oele durchtränkt sind. Nach 12 Stunden ist die Reaktion beendet. — Wendet man mehr Aldehyd an, als oben angegeben z. B. in der Menge, wie es Tiemann für den Zimmtaldehyd vorschlägt, so tritt hauptsächlich ein dickes Oel und nur wenig Nitrozimmtaldehyd auf. Letzterer wird nun abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 30—40° getrocknet. Zur weiteren Reinigung wäscht man ihn mit wenig Aether, um das mitentstandene Oel zu entfernen und krystallisirt ihn dann aus heissem, wässerigen Alkohol um. Die Ausbeute ist 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Das oben erwähnte nebenbei sich bildende Oel harrt noch seiner ausführlichen Untersuchung.

Der Metanitrozimmtaldehyd schmilzt bei 116 pCt. Er löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln. Schwer löslich ist er auch in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Benzol und Eisessig. Aus heissem Alkohol schiessen lange, dünne Prismen an.

0.3115 g gaben 0.6985 g Kohlensäure und 0.1150 g Wasser.

0.3190 » » bei 23° und 704 mm Barom. 24.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_9H_7NO_3$		Gefunden
C	61.01	61.15 pCt.
H	3.96	4.10 »
N	7.91	8.04 »

Die Verbindung zeigt den Character eines Aldehyds in der Reduktion einer erwärmten ammonikalischen Silberlösung und in der Bildung einer Phenylhydrazinverbindung. Auch das entsprechende Anilid wurde dargestellt.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in granatrothen Tafeln, die bei 160° schmelzen.

0.2105 g gaben bei 22° und 715 mm Barom. 31 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_2$

N 15.73

Gefunden

15.75 pCt.

Das Anilid ist ein Oel, dessen salzsaure Verbindung aus heissem Alkohol in gelben Nadeln ausfällt.

Um möglicherweise zu einem der gebromten Nitrozimmtaldehyde zu gelangen, welche Zincke und Hagen (diese Ber. XVII, 1814) beschrieben haben und so zugleich die Constitution des einen oder anderen Aldehyds festzustellen, habe ich auf den Metanitrozimmtaldehyd Brom einwirken lassen.

Bromderivate des Metanitrozimmtaldehyds. In Eisessiglösung nimmt der Aldehyd leicht 2 Moleküle Brom auf. Das entstehende Additionsprodukt ist indess ein unbeständiger, öliges Körper, der sich an der Luft unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Erwärmen mit einer Lösung von essigsauerm Natron geht dieses Oel unter Bromwasserstoffentwicklung in einen krystallisirten Körper über, welcher der Analyse zufolge ein Monobromprodukt ist.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die Verbindung rein und stellt dann lange feine Nadeln dar, die unscharf bei 90° schmelzen.

0.3055 g geben 0.4765 g CO_2 und 0.0740 g H_2O .

Ber. für $C_9H_6BrNO_3$

C 42.19

H 2.34

Gefunden

42.53 pCt.

2.69 »

Phenylhydrazinverbindung, krystallisirt aus heissem Alkohol in goldgelben glänzenden Blättchen, die bei 120° schmelzen.

0.2135 g geben bei 19° und 721 mm Barom. 23.5 ccm Stickstoff.

Ber. f. $C_{15}H_{12}N_3BrO_2$

N 12.12

Gefunden

12.04 pCt.

Der gebromte Aldehyd ist nach seinen Eigenschaften mit keinem der von Zincke und von Hagen dargestellten Monobromnitrozimmtaldehyde identisch.

Es ist zweifellos, dass sich, wie der Metanitrozimmtaldehyd, so auch dessen Isomere in gleich einfacher Weise darstellen lassen.

München. Technische Hochschule.