

Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Condensation des Ortho-nitrobenzaldehydes mit Aldehyd in demselben Sinne stattfindet, wie die mit Aceton unter Bildung des Ortho-nitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehydes,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH(OH)CH}_2\text{COH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ , welcher indessen dabei eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

#### 410. Alfred Einhorn: Ueber Derivate der Ortho-nitro-zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinen Abhandlungen über den synthetisch hergestellten Indigo hat Hr. Prof. Baeyer die nahen Beziehungen der in der Ortho-Stellung nitrirten Derivate der Zimmtsäure zu diesem Farbstoff festgestellt. Auf Veranlassung desselben unternahm ich, in der Erwartung einige weitere Beiträge zur Chemie des Indigos liefern zu können, die Ausfüllung einer beim Durchforschen dieses interessanten Gebietes bis jetzt noch gebliebenen Lücke, indem ich versuchte von der *o*-Nitrozimmtsäure ausgehend das *o*-Nitrostyrol zu erhalten. Bei der Behandlung des Styrols mit Salpetersäure entsteht nämlich nach den Untersuchungen von Simon<sup>1)</sup> und Hofmann und Blythe<sup>2)</sup> nur das eine der drei theoretisch möglichen Nitrostyrole, von dem die Stellung der Nitrogruppe noch nicht ermittelt ist. Die vorläufigen orientirenden Versuche zu dieser Arbeit wurden im hiesigen Laboratorium von Hrn. Hundhausen ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente mir das Bromwasserstoffadditionsprodukt der *o*-Nitrozimmtsäure, die

##### *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure.

Man stellt dieselben am zweckmässigsten her, indem man 10 g *o*-Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr circa eine halbe Stunde lang im Wasserbad erwärmt. Schüttelt man das Rohr häufig, so ist nach dieser Zeit sämmtliche Nitrosäure in Lösung gegangen, das warme Rohr wird hierauf sofort geöffnet, damit die überschüssige Bromwasserstoffsäure nicht nachtheilig auf das entstandene Additionsprodukt einwirken kann. Nach dem Erkalten leert man die Lösung desselben

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 31, 269.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 53, 297.

aus; sie scheidet nach einiger Zeit den grössten Theil der gebildeten bromhaltigen Säure ab.

Das Filtrat derselben wird mit Chloroform durchgeschüttelt und mit Wasser versetzt, wobei der Rest der neuen Säure in das Chloroform übergeht. Aus der eingedampften Lösung scheidet sie sich aus. Die so hergestellte Substanz ist durch fremde Beimengungen noch verunreinigt. Man kann sie jedoch leicht rein erhalten durch Extraktion mit siedendem Benzol, in welcher die Verunreinigung äusserst leicht und die *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure nur sehr schwer löslich ist. So gereinigt erhält man sie beim Umkrystallisiren aus Chloroform in schönen, blassgelben Krystallen, welche dem monoklinen System angehören und bei 139–140° unter Zersetzung schmelzen. Die Elementaranalyse ergab die verlangten Resultate:

$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CHBr \\ \dots \end{matrix} CH_2 \dots COOH$	verlangt:	Gefunden
C	39.42	39.9 pCt.
H	2.92	2.7 >
N	5.11	5.25 >
Br	29.19	28.58 >

Für die neue Säure sind, je nachdem das Bromatom in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung getreten ist, 2 Formeln möglich. Die Analogie mit der Phenyl- $\beta$ -Brompropionsäure machte es aber sehr wahrscheinlich dass auch sie das Halogenatom am  $\beta$ -Kohlenstoffatom enthält. Anticipirend will ich schon hier bemerken, dass das wirklich der Fall ist und werde bei der Besprechung der *o*-Nitrophenylmilchsäure den strikten Beweis dafür liefern. Die *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Benzol jedoch schwer löslich. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Wasser löst sie sich in geringer Menge; jedoch findet dabei stets eine Zersetzung unter Bildung von Indoxyl statt. Auffallend beständig ist sie gegen concentrirte Schwefelsäure; man kann sie damit kochen, ohne dass sie, abgesehen von einer minimalen Blaufärbung, verändert wird. Im Gegensatz hierzu steht ihre enorm leichte Angreifbarkeit von Alkalien.

#### Lacton der Orthonitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure.

Behandelt man die Brompropionsäure mit überschüssiger Alkalilauge, so spaltet sich der dreitheilige Bromwasserstoff sofort wieder ab und es wird *o*-Nitrozimmtsäure regenerirt. Neutralisirt man die gebromte Säure aber ganz vorsichtig, so fällt nach kurzer Zeit ein krystallinischer Körper aus. Die beste Methode, welche circa 40 pCt. der angewendeten Bromsäure von dieser neuen Verbindung liefert, besteht in der Behandlung der feingepulverten Substanz mit überschüssiger, kalter Sodalösung. Die klare Flüssigkeit, welche offenbar

das Natriumsalz der *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure enthält, färbt sich schnell hellroth und scheidet dann spontan das Reaktionsprodukt aus. Dasselbe wurde getrocknet und dann aus Chloroform umkrystallisirt; ich erhielt es so in hellgelben, monoklinen Krystallen, welche bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

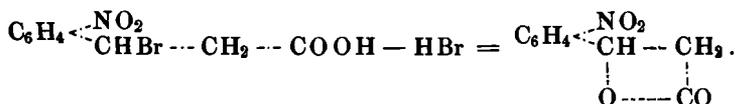
		Gefunden		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> verlangt
C	55.35	55.90	—	55.95 pCt.
H	3.87	3.83	—	3.62 »
N	—	—	6.96	72.5 »

Diese analytischen Daten ergeben die empirische Formel C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>, und da der Körper keine *o*-Nitrozimmtsäure ist liegt hier eine derselben isomere Verbindung vor, welche aus der *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Brompropionsäure ebenfalls durch einfache Bromwasserstoffabspaltung entstanden ist.

Legen wir uns nun die Frage vor, welches Wasserstoffatom bei dieser Reaktion mit dem Halogen austritt, so spricht alles dafür, dass es das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist. Hiermit dürfte aber die Frage nach der Constitution des vorliegenden Körpers noch keineswegs erledigt sein, da es recht wohl möglich, dass die neue Verbindung ein polymerer Körper ist, der entstanden sein könnte durch die Einwirkung des Alkalis auf 2 Moleküle der bromhaltigen Säure. In diesem Falle wäre er das richtige Lactid und im Anderen das Lacton der *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure. Meine Bemühungen, die Dampfdichte der Verbindung festzustellen waren vergebliche, da sich die Substanz selbst im Vacuum beim Schmelzen vollständig zersetzt.

Da nach dem Gesagten auf experimentellem Wege die Molekulargröße des neuen Körpers sich nicht bestimmen lässt, habe ich mich bemüht andere Argumente herbeizuschaffen, welche geeignet sein können hierüber einige Anhaltspunkte zu gewähren. Beim sorgfältigen Prüfen derselben gelangt man zu der Ueberzeugung, dass kein zwingender Grund vorliegt, die empirisch gefundene Formel zu verdoppeln. Ich behalte mir vor diesbezügliche theoretische Anschauungen demnächst in den Annalen zu entwickeln, da mich das hier zu weit führen würde. Kurz sei jedoch bemerkt, dass bis jetzt überhaupt noch kein Lactid einer  $\beta$ -Oxysäure bekannt ist, dass das gewöhnliche Lactid sich nur bei höherer Temperatur bildet, und es unwahrscheinlich ist, dass ein Lactid einen niederen Schmelzpunkt (124°) haben sollte als die zugehörige Säure (*o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure schmilzt bei 126°). Der gewichtigste Grund jedoch, der die Veranlassung war die Lactidformel zu verwerfen, ist das ungemein leichte Zerfallen der Verbindung unter Bildung von Kohlensäure und Orthonitrostyrol, welches schon beim Kochen mit Wasser eintritt. Nach alledem scheint es den That-

sachen am Besten zu entsprechen, den fraglichen Körper als Lacton aufzufassen. Seine Entstehungsweise würde sich dann durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Die vorliegende Verbindung scheint demnach der erste Repräsentant einer neuen Klasse von Lactonen zu sein, welche ihren anhydridartigen Schluss zwischen der Carboxylgruppe und dem zweiten Kohlenstoffatom haben und als  $\beta$ -Lactone zu bezeichnen wären.

Die  $\beta$ -Lactone enthalten den von Erlenmeyer<sup>1)</sup> und Fittig<sup>2)</sup> für die Existenz von Lactonen als erforderlich angesehenen Atomring  $\text{C} \leftarrow \begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{CO} \\ \text{C} \cdots \text{O} \end{array} \rightarrow$  nicht mehr, der in dem von Pinner<sup>3)</sup> aus der Mesitonsäure hergestellten  $\alpha$ -Lacton ebenfalls nicht enthalten ist.

Die Bildung des Nitrolactons ist insofern noch von theoretischem Interesse, als sie die Richtigkeit der von Erlenmeyer für die Entstehung des gewöhnlichen Styrols aus der Phenylbrompropionsäure aufgestellten Hypothese für das Nitrostyrol beweist. Erlenmeyer<sup>4)</sup> erklärt nämlich die Styrolbildung durch die Annahme, dass das in Lösung befindliche Phenyl- $\beta$ -halogenpropionsäure Natron sich unter Abspaltung von Halogenmetall vorübergehend in ein Lacton verwandelt, welches jedoch, da es nicht existenzfähig ist, im Momente des Entstehens sofort in seine Componenten Kohlensäure und Styrol zerfällt.

Die Thatsache, dass Nitroverbindungen sich besonders gut zum Festhalten von Zwischenprodukten bei Reaktionen eignen, die bei den nicht nitrirten Verbindungen von selbst in zwei Phasen verlaufen, wird bewiesen durch die von Baeyer und Drewsen studirten aldolartigen Condensationsprodukte aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyd und Aceton<sup>5)</sup> und durch das neuerdings von Becker erhaltene entsprechende Derivat aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Aceton<sup>6)</sup>, während es Claisen<sup>7)</sup> bekanntlich nicht gelungen ist, aus dem gewöhnlichen Benzaldehyd und Aceton einen derartig condensirten Körper herzustellen.

Bei der Einwirkung von Soda auf die *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure entstehen nur in geringer Menge Nebenprodukte, es sind das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 305.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 27.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 578.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 305.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XV, 2856.

<sup>6)</sup> Privatmittheilung.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XIV, 2470.

*o*-Nitrozimmtsäure, *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäure und *o*-Nitrostyrol. Diese Verbindungen finden sich im alkalischen Filtrat vom Lacton vor. Beim Extrahiren desselben mit Aether nimmt dieser das *o*-Nitrostyrol auf; säuert man dann an, so fällt die *o*-Nitrozimmtsäure aus und dem Filtrat lässt sich nun mit Aether die Milchsäure leicht entziehen.

Ueber die Eigenschaften des Lactons ist noch zu bemerken, dass es sich ausser in Chloroform auch in Aceton, Benzol und Eisessig leicht, jedoch nur schwer in Aether und absolutem Alkohol löst und bei der Behandlung mit Alkalien in die entsprechende Oxysäure übergeht.

Was sein Verhalten gegen Wasser bei Siedetemperatur anbelangt, so habe ich oben schon darauf hingewiesen, dass es sich hierbei in Kohlensäure und *o*-Nitrostyrol spaltet. Dieses sind jedoch nicht die einzigen Produkte der Zersetzung. Zunächst ist zu erwähnen, dass die Reaktionsflüssigkeit stets ein wenig sauer reagirt, was vielleicht von geringen Mengen entstandener *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -milchsäure herrühren mag; ausserdem bildet sich noch Indoxyl und Indigo. Die verschiedenen Produkte dieses complicirt verlaufenden Processes lassen sich auf die einfachste Weise isoliren; man hat nur nöthig die Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdämpfen zu destilliren; hierbei verflüchtigt sich mit diesen ein aromatisch riechendes Oel, das *o*-Nitrostyrol. Im Destillationskolben befindet sich nunmehr neben einer gelbrothen Flüssigkeit nur noch der Indigo, welcher abzufiltriren ist. Dem Filtrat entzieht Aether ein geruchloses, gelbgrün fluorescirendes Oel, welches alle charakteristischen Eigenschaften des Indoxyls zeigt und zumal bei dem Versetzen mit Alkali und nachherigem Schütteln mit Luft reichlich Indigo giebt.

Indigo bildet sich übrigens noch auf den verschiedensten Wegen aus dem Lacton, so z. B. beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Beim vorsichtigen Erhitzen der Verbindung im Reagenrohr sublimirt der Farbstoff in prächtigen Krystallen aus der Schmelze; ein Verhalten, welches lebhaft an die *o*-Nitrophenyloxyakrylsäure erinnert.

#### Reduktion des Nitro-Lactons.

In Eisessig gelöst lässt sich das Lacton schon bei 0° mit Zinkstaub und Salzsäure reduciren. Uebersättigt man das saure Filtrat mit Ammoniak, so entzieht Chloroform demselben einen durch Verunreinigung noch stark gefärbten Körper, der auf geeignete Weise gereinigt aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 163° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. $C_9H_9NO$
C	73.62	73.46 pCt.
H	6.30	6.12 »
N	9.45	9.52 »

Es ist also hier — wider Erwarten — nicht das Amidolacton entstanden; der erhaltene Körper ist nichts Anderes als Hydrocarbo-  
styryl. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurde es in das bei  $104^{\circ}$  schmelzende Dichlorchinolin verwandelt.

Diese Entstehungsweise des Hydrocarbostyryls ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Reduktion das Lacton zunächst Amidohydrozimmtsäure bildet, die dann, wie bekannt, in Hydrocarbostyryl und Wasser zerfällt. Zur Bildung der Amidohydrozimmtsäure ist aber ein Ueberschuss des Reduktionsmittels nöthig nichtsdestoweniger habe ich aber bei der Behandlung des Nitrolactons in Eisessig mit der für das Amidolacton berechneten Menge Zinnchlorür ausschliesslich Hydrocarbostyryl erhalten. —

#### Orthonitrostyryl.

Während bei der Einwirkung kalter Sodalösung auf die ortho-nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure das  $\beta$ -Lacton so leicht entsteht, erhält man beim Behandeln derselben mit heisser Sodalösung keine Spur davon, sondern nur das entsprechende Styryl, die Milchsäure und die Zimmtsäure. Trotzdem diese Methode kaum mehr als 10 pCt. der zur Verwendung gelangten Menge gebromter Säure an Styryl liefert, ist sie doch die vortheilhafteste zur Darstellung dieses Körpers.

Trägt man in heisse Sodalösung fein gepulverte *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure ein und destillirt sofort mit Wasserdämpfen, so geht ein eigenthümlich riechendes Oel über, welches sich zum Theil am Boden des Gefässes absetzt, theilweise jedoch im Wasser gelöst bleibt, dem es sich durch Aether entziehen lässt. In eine Kältemischung gebracht, erstarrt das Oel zu einer prächtigen weissen Krystallmasse. Diese Krystalle schmelzen jedoch schon wieder bei ca.  $12-13\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Die Analyse ergab die für *o*-Nitrostyryl berechneten Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7NO_2$
C	64.76	64.42 pCt.
H	5.35	4.79 »
N	9.41	9.39 »

Das *o*-Nitrostyryl färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure blau. Löst man das Styryl in Chloroform und lässt unter Eiskühlung ebenfalls in Chloroform gelöstes Brom in dasselbe tropfen, so findet eine Reaction statt und nach dem Verdunsten des

Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, welches bald erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt in schön ausgebildeten Krystallen zu erhalten ist.

Die Krystalle erweichen bei 50° und schmelzen bei 52°; sie sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; eine Brombestimmung ergab, dass hier das *o*-Nitrostyroidibromid,  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{HBr} \text{---} CH_2\text{Br}$ , vorliegt.

	Gefunden	$C_8H_7NO_2Br_2$ verlangt:
Br	52.24	51.77 pCt.

#### Orthonitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure.

Neben 10 pCt. Styrol entstehen bei der Zersetzung der gebromten Säure mit heisser Sodalösung ca. 16 pCt. *o*-Nitrozimmtsäure und ungefähr 42 pCt. *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure. Zu letzterer Verbindung gelangt man mit Vortheil auch durch Erwärmen des Lactons mit Barytwasser.

Beim Zersetzen des entstandenen Baryumsalzes mit Salzsäure und nachherigem Ausschütteln mit Aether erhält man die reine Säure. Dieselbe ist in Alkohol und Wasser leicht löslich; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in sechsseitigen prismatischen Täfelchen des monoklinen Systems. Die gelben durchsichtigen Krystalle schmelzen bei 126° und gaben bei der Elementar-Analyse gut stimmende Resultate.

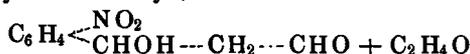
$C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{H} \text{---} \text{OH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$	verlangt:	Gefunden
C	51.18	51.37 pCt.
H	4.73	4.39 »
N	6.63	6.67 »

Die vorliegende Säure ist sehr beständig, und es ist mir auf keine Weise gelungen aus derselben wieder das Lacton herzustellen. Erhitzt man sie im Einschmelzrohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 190°, so spaltet dieselbe Wasser unter Bildung von Orthonitrozimmtsäure ab, ein Beweis dafür, dass in der Säure die Hydroxylgruppe wirklich am  $\beta$ -Kohlenstoffatom sitzt. Durch Erwärmen mit concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure erhält man aus der Milchsäure die *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Bromwasserstoffsäure wieder, wodurch der genetische Zusammenhang beider direkt bewiesen ist. Behandelt man die *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so findet intensive Blaufärbung durch Indoïnbildung statt. Von den Salzen wurde das schön krystallisirende Natronsalt, das Baryum-, Silber-, Quecksilber-, Blei-, Cadmium- und Kupfersalt hergestellt. Der Methyläther schmilzt bei 51°.

Das in strahlenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Baryumsalz enthält 5.56 pCt. Wasser und 24.87 pCt. Baryum, folglich ist seine Formel



In ihrer Arbeit über »Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd« erwähnen Baeyer und Drewsen bereits die Orthonitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure und in einer mit dieser Mittheilung gleichzeitig erscheinenden Abhandlung führen sie den experimentellen Nachweis, dass ihre Säure, welche sie aus dem Condensationsprodukt von Orthonitrobenzaldehyd mit Aldehyd, dem die Formel



zukommt, erhalten haben, in der That die Orthonitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure ist.

Ich habe die Versuche der HHrn. Baeyer und Drewsen nachgemacht, die Säure isolirt, einige Salze derselben hergestellt und sorgfältig mit der meinigen verglichen. Das Baryumsalz erhielt ich in concentrisch gruppirten Nadeln. Bei der Analyse stellte es sich heraus, dass es zwei Moleküle Krystallwasser enthält.

Gefunden	Berechnet für
	$\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \leftarrow \text{NO}_2 \\ \text{CHOH} \end{array} \text{--- CH}_2 \text{--- COO} \right)_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Ba      24.44	24.59 pCt.
H <sub>2</sub> O    5.64	5.39 »

Das Bleisalz konnte ich in Form krystallisirter Blättchen erhalten, welche starken Fettglanz zeigen.

In der folgenden Tabelle habe ich in der Columnen I. die Eigenschaften der von Baeyer und Drewsen, in der Col. II. die der von mir erhaltenen Säure C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> zusammengestellt.

	I.	II.
Schmelzpunkt . . . . .	126°	126°
Krystallform . . . . .	monokline, sechsseitige Tafeln,	monokline, sechsseitige Tafeln.
Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° . . . . .	Orthonitrozimmtsäure,	Orthonitrozimmtsäure.
Giebt mit conc. Schwefelsäure erwärmt . . . . .	Indoïn,	Indoïn.
Das Barytsalz . . . . .	krystallisirt in Nadeln und enthält 2 Moleküle Wasser,	krystallisirt in Nadeln und enthält 2 Moleküle Wasser.
Das Bleisalz . . . . .	krystallisirt in Blättchen, zeigt Fettglanz,	krystallisirt in Blättchen, zeigt Fettglanz.

Aus dieser Vergleichung ergibt sich zur Evidenz die vollkommene Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen. Da Baeyer und Drewsen den Beweis erbracht haben, dass ihre Milchsäure die Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom enthält, so ergibt sich auch hieraus, dass die von mir erhaltene Oxysäure sowohl als die Brompropionsäure in der That  $\beta$ -Derivate sind.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilte Methode, welche zur Herstellung eines  $\beta$ -Lactons geführt hat, beabsichtige ich, weiter zu verfolgen, um zu prüfen, ob dieselbe eine allgemeine ist.

Diesbezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

#### 411. Adolf Baeyer und Benno Homolka: Ueber das Chinisatin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Baeyer hat schon vor längerer Zeit das Oxindol durch Ueberführung in eine Nitrosoverbindung, nachherige Reduktion und Oxydation in Isatin verwandelt, und es ist ihm in neuerer Zeit nach einer in diesem Hefte erschienenen Mittheilung gelungen, diesen Körper auf dem nämlichen Wege auch aus dem Indoxyl darzustellen.

Wir haben nun Versuche in der Chinolinreihe angestellt, um nach derselben Methode zu dem Isatin des Chinolins zu gelangen, was auch in der That durch Anwendung des  $\gamma$ -Oxycarbostyrils von Baeyer und Bloem <sup>1)</sup> geglückt ist. Dieser Körper liefert nämlich ein Nitrosoderivat, welches den Isatoximen seinem ganzen Verhalten nach entspricht und ebenso wie diese durch Reduktion und nachherige Oxydation in das entsprechende Isatin übergeführt werden kann.

#### Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostyril.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man  $\gamma$ -Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Molekül) Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemenge nach und nach in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Der entstandene ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in Gestalt orangegelber, kleiner Prismen, welche schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2151.