

entsteht. Das bei der fractionirten Destillation von 290—300° C. aufgefangene Product ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Berechnet für $C_{15}H_{16}$		Gefunden
C	91.8	91.3 pCt.
H	8.1	8.0 »

Freiburg i./B., im November 1885.

571. Ossian Aschan: Ueber *p*- und *o*-Nitroxanilsäure und die Reduction derselben.

(Eingegangen am 11. November.)

Wird Oxanilsäure mit der vierfachen Menge rauchender Salpetersäure nitriert, so entsteht fast ausschliesslich die *p*-Nitroxanilsäure. Sie fällt beim Verdünnen der Nitrirungsflüssigkeit mit Wasser als krystallinischer Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Die *p*-Nitroxanilsäure ist schwerlöslich in kaltem, löslicher in heissem Wasser, in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt aus Wasser in zolllangen, schwach gelben Nadeln, aus Alkohol in platten, kurzen Prismen. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser, das im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur entweicht. Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5 + H_2O$
C	42.10	42.09 pCt.
H	3.51	3.65 »
N	12.28	12.24 »

0.1526 der lufttrocknen Verbindung gab beim Erhitzen auf 110° 0.0121 Wasser, entsprechend 7.92 pCt., während die Theorie 7.89 pCt. erfordert.

Die *p*-Nitroxanilsäure schmilzt bei 210°. Ihre Kali- und Natronsalze sind ziemlich schwerlöslich in kaltem Wasser, das Ammonsalz ist leicht löslich in Alkohol. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure fällt Chlorbaryum das Baryumsalz in unlöslichen Kugeln, das Silbersalz fällt in feinen Nadeln aus.

Durch Reduction der Nitrosäure wird eine Base erhalten, deren Hydrochlorat in glänzenden Blättchen aus der salzsauren Lösung anschießt. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln. Die freie Base ist durch Uebersättigen der Lösung des salzsauren Salzes

mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether schwer zu erhalten. Eine Platinbestimmung ergab 37.14 pCt., während $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$ 37.56 pCt. erfordert. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen des *p*-Phenylendiamins überein.

Die Reduction der Nitroxanilsäure hatte somit *p*-Phenylendiamin gegeben, die Nitrogruppe steht zu der Imidgruppe in *p*-Stellung.

In den Mutterlängen der *p*-Nitroxanilsäure wurden indess kleine Mengen einer anderen im Wasser löslicheren Säure gefunden. Die Mutterlängen werden zur Trockne verdampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Das Ammonsalz der neuen Säure scheidet sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden, gelben Nadeln aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Aus der Lösung des Salzes wird die freie Säure nach Zusatz von Salzsäure in langen, goldgelben Nadeln gefällt, die bei 112° schmelzen. Ich nehme, auf spätere Beobachtungen gestützt, an, dass diese Verbindung die (*o*-) Nitroxanilsäure darstellt; die erhaltene Menge war nicht zur Analyse ausreichend.

Da die *o*-Nitrosäure durch die Nitrirung der Oxanilsäure nicht in grösseren Quantitäten zu erhalten war, versuchte ich sie durch Schmelzen von *o*-Nitranyl mit Oxalsäure zu gewinnen. *o*-Nitranyl wurde mit der anderthalbfachen Menge wasserfreier Oxalsäure im Kolben im Oelbade bei einer Temperatur von 130 — 140° geschmolzen. Nach ca. 40 Minuten ist die Masse nahezu fest, die Reaction wird jetzt unterbrochen. Das im Kolben befindliche Product wurde mit wenig Wasser zur Lösung der überschüssigen Oxalsäure übergossen, filtrirt und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in langen, goldgelben Nadeln aus, die ich durch Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigte. Schliesslich wusch ich denselben auf dem Filtrum zur Entfernung des hartnäckig anhängenden Nitranyl mit kalter, concentrirter Salzsäure aus. Die Substanz war jetzt rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112° . Die Analyse ergab Zahlen, die auf eine Nitroxanilsäure gut stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5$
C	45.96	45.71 pCt.
H	2.72	2.86 »
N	13.46	13.33 »

Es war somit *o*-Nitroxanilsäure entstanden. Die Ausbeute ist gut, doch bleibt auch bei längerem Erhitzen immer ein Theil des Nitranyl unangegriffen. Die Säure ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Alkalisalze sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisiren in gelben Nadeln mit Perl-

mutterglanz. Das Baryum- und Silbersalz fallen in farblosen Nadeln aus und sind in Wasser fast unlöslich.

Damals hatte ich, weil Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie« keine Angabe darüber enthält, ein Referat¹⁾ aus der Dissertation des Hrn. v. Herff übersehen, und somit war ich in der Lage, seine Angaben berichtigen zu können.

v. Herff erhält nach 12stündigem Schmelzen von *o*-Nitranilin mit der dreifachen Menge entwässerter Oxalsäure drei Producte, nämlich Oxorhthonitranyl, Oxorhthonitransäure und den Aethyläther derselben. Die Eigenschaften seiner »Oxorhthonitransäure« weichen von denen der eben beschriebenen *o*-Nitroxanilsäure bedeutend ab. Diese augenscheinliche Unähnlichkeit der beiden Körper, die eigentlich identisch sein müssen, wird völlig aufgeklärt, wenn wir die dritte von v. Herff erhaltene Verbindung einer näheren Betrachtung unterziehen.

Diesen Körper beschreibt v. Herff als den Aethyläther seiner Oxorhthonitransäure. Nun ist es mir unverständlich, wie man zu einem Aethyläther dieser Säure durch einfaches Schmelzen von Oxalsäure mit *o*-Nitranilin gelangen kann. Der Process verläuft unter Wasserabspaltung, Reductionsvorgänge sind nicht vorhanden, aber wäre auch dies der Fall, Niemandem ist es meines Wissens bisher gelungen, das Radical Oxalyl zu Aethyl zu reduciren. Wohl kann man annehmen, dass eine Aetherification der »Oxorhthonitransäure« während des Ausziehens des Reactionsproductes mit heissem Alkohol stattgefunden hat, der Wortlaut der citirten Abhandlung spricht aber für die Annahme, dass der Aether schon in der Schmelze vorkommt. Er lautet l. c.: »Laugt man dieselbe (die Schmelze) erst mit Alkohol und dann mit Eisessig aus, so nehmen beide Lösungsmittel 1) Oxorhthonitransäure und 2) den Aethyläther derselben auf« u. s. w.

Die Eigenschaften des angeblichen Aethyläthers stimmen aber mit denen der *o*-Nitroxanilsäure überein. Der Schmelzpunkt der beiden Körper liegt bei 112°, sie krystallisiren beide in gelben Nadeln, beide werden ferner beim Kochen mit Ammoniak und schon mit Wasser in *o*-Nitranilin und Oxalsäure zersetzt. Dagegen ist es Hrn. v. Herff entgangen, dass der Körper saure Eigenschaften besitzt. Wird er mit starker Kali- oder Natronlauge übergossen, so löst er sich auf, die gebildeten Salze werden aber nach einigen Minuten in feinen Nadeln abgeschieden. Meiner Ansicht nach hat v. Herff eine mit Nitranilin verunreinigte *o*-Nitroxanilsäure analysirt und somit einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bekommen. Welche Zusammensetzung der v. Herff'schen Oxorhthonitransäure zukommt, liegt nicht in dem Plane dieser Untersuchung zu entscheiden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 367.

Die *o*-Nitroxanilsäure geht leicht in ihr Anhydroderivat über. Zu diesem Ende wird sie mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt. Die Reaction beginnt sofort unter starker Wärmeentwicklung, weshalb das Reactionsgefäss gekühlt werden muss. Sobald die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, wird sie vom überschüssigen Zinn abgegossen. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine, rosettenförmige Krystallaggregate der Anhydroverbindung aus. Zur Reinigung wird das Ganze eingedampft, in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Lösung heiss filtrirt und die Masse auf dem Filtrum mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus den Filtraten krystallisirt die Anhydroverbindung in zolllangen, feinen Nadeln aus, die rein weiss sind und Glasglanz besitzen. Der Körper ist nach Abfiltriren und Waschen mit Wasser sofort rein.

Bequemer wird die Reactionsflüssigkeit nach Beendigung der Reduction zur Trockene verdampft und der Rückstand mit starkem Ammoniak unter Erwärmen behandelt. Zu dem entstandenen weissen Brei wird Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugegeben, wobei das Zinnhydroxyd gelöst wird; der gebildete Körper fällt jetzt in schwach gelbgefärbten, kleinen Nadeln aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist er rein. Die Analyse gab die Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_2$
C	59.51	59.26 pCt.
H	3.93	3.70 »
N	16.96	17.29 »

Der Körper ist also aus der *o*-Amidoxanilsäure durch innere Condensation unter Austreten eines Moleküls Wasser entstanden. Ich nenne ihn bis auf Weiteres Dioxyäthylphenylendiamin. Er besitzt saure Eigenschaften, löst sich leicht in Kali- und Natronlauge, schwerer in Ammoniak und wird aus den Lösungen durch Säuren wieder ausgefällt. Die Salze sind sehr unbeständig, schon die Kohlensäure der Luft fällt das Dioxyäthylphenylendiamin aus den alkalischen Lösungen desselben aus. Die Lösungen zersetzen sich unter Rothfärbung beim Kochen. Das Natronsalz wird erhalten, wenn Dioxyäthylphenylendiamin mit Natriumalkoholat behandelt wird, ist aber, wie auch das Silbersalz, immer mit der freien Verbindung gemengt. Das Baryumsalz scheint beständiger zu sein. Es fällt wasserhaltig beim Mischen einer Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum als weisse, undeutlich krystallinische Masse aus. Nach Abrauchen mit Schwefelsäure wurden 27.50 pCt. Baryum erhalten, während $(C_8H_6N_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ 27.69 pCt. erfordert.

Das Dioxyäthylphenylendiamin ist schwerlöslich in Wasser; 1 g erfordert ca. 1 L kochenden Wassers, 0.2 g 1 L kalten Wassers zur Lösung. In Alkohol, Aether ist es schwer löslich, in Benzol, Ligroin,

Chloroform unlöslich. In kochendem Eisessig löst es sich am leichtesten und scheidet sich beim Erkalten in platten Prismen aus, die aber Essigsäure enthalten. Die Essigsäure entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 110°.

Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Beim Schmelzen sublimirt der Körper unter geringer Zersetzung in hübschen Blättern.

O. Hinsberg hat¹⁾ einen ähnlichen Körper aus der *m*-Nitro-*p*-Oxtoluidsäure dargestellt, dessen Eigenschaften denen des oben beschriebenen sehr ähnlich sind.

Versuche zur Ergründung der Constitution des Dioxyäthylphenylendiamins sind im Gange. Ueber diese und über Versuche zur Darstellung der *o*-Nitroptalanilsäure und die Producte der Reduction derselben werde ich bald berichten.

Helsingfors. im November 1885.

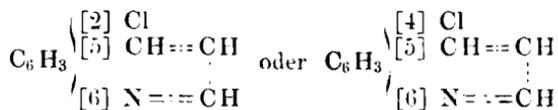
572. W. La Coste: Ueber *m*-Chlorchinolin.

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit J. Bodewig²⁾ eine Untersuchung des aus *m*-Chloranilin hervorgehenden *m*-Chlorchinolins²⁾ begonnen in der ausgesprochenen Absicht, die Constitution dieses Körpers, dem seiner Entstehung nach die Formel:



zukommen muss, aufzuklären. Die Durchführung der in dieser Richtung angestellten Versuche hat jedoch eine Verzögerung erfahren, und zwar hauptsächlich deshalb, weil für einige auffallende beim *m*-Chlorchinolin gemachte Beobachtungen zunächst eine Erklärung gesucht werden musste.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2692.

²⁾ Diese Berichte XVII, 926; XVIII, 428; vergl. J. Bodewig, Dissert. Tübingen 1885.