

hitzt, bildet es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung des ursprünglichen Productes entfärbt wird. Es zeigt sich hier der Einfluss des Stickstoffatoms auf die Farbe der Reductionsproducte, und es scheint, als ob die Gegenwart des Pyridinringes im Anthrachinoncomplex einen Farbenumschlag nach dem Blau hin mit sich bringe. Es wurde daher noch das Anthrachinolinchinon zum Vergleich herangezogen.

Es bildet sich beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge:

aus Anthrachinon	blutrothe Lösung
» β -Anthrapyridinchinon . . .	weinrothe »
» α -Anthrapyridinchinon . . .	blaue »
» Anthrachinolinchinon . . .	violette »

Es wird für die Theorie der Farbstoffe von Interesse sein, aus dem Anthrapyridinchinon ein Alizarinderivat darzustellen und zu beobachten, in welcher Richtung sich der Einfluss des Pyridinringes auf die Färbungen desselben geltend macht. Ich beabsichtige die begonnene Untersuchung fortzusetzen und hoffe, bald Weiteres darüber berichten zu können.

Genf. Universitätslaboratorium.

364. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Die in meinen beiden früheren Mittheilungen (vergl. diese Berichte 26, 1844 und 2810) beschriebene Reduction aromatischer Nitrokörper zu Amidophenolderivaten habe ich inzwischen auf ihre Anwendbarkeit weiterhin geprüft und es ist bis zur Zeit in mehr als vierzig Fällen die Reaction gelungen. Ehe ich zur Einzelbeschreibung einiger weiterer Beispiele übergehe, möchte ich vorausschicken, in welcher Weise das Reactionsproduct aus der schwefelsauren Lösung isolirt werden kann.

In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol u. a., scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reductionsproductes aus der Lösung in krystallisirtem Zustande ab. Man braucht dann nur den Inhalt der Thonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltriren und den mit conc. Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Thonteller abzupressen. Die directe Abscheidung des Reactionsproductes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem

Stehen an einem kühlen Orte. In einem derartigen Falle, wie z. B. beim *ana*-Nitrochinolin, giesst man nach beendigter Elektrolyse den Inhalt der Thonzelle in ein Becherglas um und lässt dieses einige Zeit, zum mindesten über Nacht, im Keller oder zweckmässiger im Eisschranke stehen. Die filtrirte schwefelsaure Lösung kann bei einer weiteren Reduction zum Lösen des Nitrokörpers von neuem benutzt werden, wodurch die Ausbeute wesentlich verbessert wird. (Methode I.)

Bei andern Körpern scheidet sich das Reactionsproduct erst dann ab, wenn man die schwefelsaure Lösung mit etwas Eis verdünnt. Ist Methode I nicht anwendbar, so füge ich zunächst auf 150 g Schwefelsäure ca. 10—20 g Eis der Lösung zu und lasse einige Stunden im Eisschranke stehen. Erfolgt keine Abscheidung eines festen Körpers, so werden nochmals 20 g Eis hinzugefügt. Auf diese Weise erhält man z. B. bei der *o*- und *m*-Nitrobenzoësäure die betreffenden Amidophenolderivate (Methode II).

Wieder andere Körper scheiden auch unter diesen Verhältnissen sich nicht ab und verfährt man dann zunächst so, dass man die schwefelsaure Lösung mit ihrem zwei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt, oder dass man sie auf die entsprechende Menge gröblich zerstoßenen Eises giesst. Die Reductionsproducte des *p*-Nitrotoluols sowie des *o*-Nitrochinolins scheiden sich auf diese Weise direct in schön krystallisirtem Zustande ab. (Methode III).

Versagen die Methoden I bis III ihren Dienst, so muss man, um das Reductionsproduct abzuschneiden, zum Neutralisiren der Schwefelsäure seine Zuflucht nehmen. Diese führt am leichtesten zum Ziele, wenn man es mit Körpern von nur schwach saurer Natur zu thun hat. Man verdünnt dann die schwefelsaure Lösung mit ungefähr ihrem zehnfachen Volumen Wasser und fügt bis zur alkalischen Reaction feste Krystallsoda hinzu. Die Reductionsproducte scheiden sich bei dieser Operation in manchen Fällen in festem Zustande ab, z. B. beim Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol, bei den meisten Nitrocarbon säureäthern u. a.; in anderen Fällen bleibt die Substanz in der Flüssigkeit gelöst und muss durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden (z. B. bei der *m*-Nitrozimmtsäure). An Stelle der Soda bedient man sich in manchen Fällen zweckmässiger des doppelt kohlensauren Natrons zur Neutralisation. Auch kann man zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Soda und den Rest mit Bicarbonat neutralisiren. (Methode IV.)

Hat man es mit Reductionsproducten zu thun, welche in Wasser leicht löslich sind und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen, so neutralisirt man die Schwefelsäure mit Calcium-, Baryum- oder am zweckmässigsten mit Blei-Carbonat. Die mit viel Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung wird unter Umrühren an der Turbine so lange

mit Bleicarbonat, das mit wenig Wasser angerührt ist, versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man filtrirt dann schnell an der Saugpumpe vom Bleisulfat ab, wobei man zuvor den Saugkolben mit verdünnter Salzsäure beschickt, um die leicht oxydirbaren freien Amidophenole möglichst bald in ein beständiges Salz zu verwandeln. Durch Eindampfen der Lösung, welche nur das Chlorhydrat des Amidophenols enthält, gewinnt man so das reine Reductionsproduct. Sowohl beim Neutralisiren wie beim Eindampfen empfiehlt es sich, das Amidophenol durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes vor Oxydation zu schützen. Wendet man Bleicarbonat zur Neutralisation an, so scheiden sich manchmal schon während des Eindampfens prächtige Krystalle aus der heissen Lösung ab. Diese bestehen oftmals nur aus Chlorblei und lässt man in einem solchen Falle die Lösung erkalten, filtrirt vom Chlorblei ab und dampft erst jetzt vollends ein. Beim *m*-Nitrodimethylanilin z. B. wurde diese Methode V zur Isolirung des Reductionsproductes in Anwendung gebracht.

In manchen Fällen wirkt die grosse Menge Glaubersalz, welche bei Methode IV entsteht, störend und kann man dann zweckmässige Methode IV und V combiniren, indem man zunächst nur den grössten Theil der Schwefelsäure mit Bleicarbonat neutralisirt, die noch sauer reagirende Flüssigkeit vom Bleisulfat abfiltrirt, und den geringen Rest der Schwefelsäure eventuell nach vorherigem Einengen nun vollends mit Soda oder Bicarbonat neutralisirt.

o-Nitrotoluol. (A.)

Bereits in meiner ersten Mittheilung (diese Berichte 26, 1847) habe ich erwähnt, dass sich bei der elektrolytischen Reduction des *o*-Nitrotoluols ein schön krystallisirendes Reactionsproduct direct während der Elektrolyse abscheidet. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass dasselbe nicht das zu erwartende Amidokresol, sondern eine Monosulfosäure desselben ist. Die durch Krystallisation aus Natriumacetatlösung in Form farbloser Nadeln erhaltene Substanz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_6H_2(CH_3)(OH)(NH_2)(SO_3H)$.

Procente: S 15.76.

Gef. » » 16.

Um nachzuweisen, dass eine Sulfosäure des Amidokresols und nicht etwa des Toluidins vorlag, wurde 1 g der Substanz mit einer Mischung von 25 ccm Wasser und 2 ccm conc. Salzsäure 6 Stunden in einer Bombe auf 160° erhitzt. Die durch Kochen mit Thierkohle entfärbte Lösung lieferte beim Eindampfen glänzende Krystalle eines salzsauren Salzes, aus dem durch Natriumbicarbonat eine feste Base

abgeschieden werden konnte, welche aus Xylol in Form farbloser Nadeln krystallisierte.

Analyse: Ber. für $C_6H_3(CH_3)(OH)(NH_2)$.

Procente: N 11.38.

Gef. « » 11.42.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 173° und war letztere demnach, wie zu erwarten, identisch mit dem bereits von Noelting, Stüdel und Friedländer erhaltenen Amidokresol, ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 5$). Das nach Schotten-Baumann daraus dargestellte Dibenzoat schmolz in Uebereinstimmung mit den Angaben Friedländer's (diese Berichte 27, 195) bei $160-161^{\circ}$.

m-Nitrotoluol. (Hd.)

Das Sulfat des Amidokresols scheidet sich bei längerem Stehen im Eisschranke in Form derber Krystalle ab. Einmal wurde eine andere Substanz erhalten, welche sich als Sulfosäure erwies, die beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure jedoch das gleiche Amidokresol lieferte. Der Schmelzpunkt des durch Bicarbonat abgeschiedenen freien Körpers lag bei 173° , der des Dibenzoates bei $192-193^{\circ}$. Es lag demnach das bereits bekannte Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 3 : 6$) vor.

Nitro-*p*-Xylol. (Hd.)

Auch hier scheidet sich das Amidoxylenolsulfat beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung ab; schneller erhält man die freie Substanz nach Methode IV durch Neutralisieren mit Soda. Das zu erwartende Amidoxylenol ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4 : 5$) ist bereits von Goldschmidt und Schmidt (diese Berichte 18, 570) beschrieben und soll sich bei 180° zersetzen. Unsere Substanz krystallisierte aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, welche bei 238° unter Zersetzung schmolzen, sich jedoch schon unterhalb des Schmelzpunktes dunkel färbten.

Analyse: Ber. Procente: N 11.15.

Gef. » » 10.83.

Dass der von Goldschmidt beschriebene Körper vorlag, ergab sich aus der Oxydation. Lässt man ihn mit einer wässrigen Eisenchloridlösung stehen oder erwärmt man ihn damit, so erhält man quantitativ das *p*-Xylochinon (Phloron) vom Schmp. 124° .

Auch halogensubstituierte Nitrokohlenwasserstoffe gehen bei der elektrolitischen Reduction in Amidophenolderivate über, und zwar ohne gleichzeitige Elimination des Halogens, wie die nachfolgenden drei Beispiele zeigen mögen.

m-Bromnitrobenzol. (Hd.)

Das Sulfat des Bromamidphenols krystallisirt aus der mit Eis versetzten schwefelsauren Lösung aus. Das mit Bicarbonat in Freiheit gesetzte Bromamidophenol, ($\text{NH}_2 : \text{Br} : \text{OH} = 1 : 3 : 4$), welches bereits auf normalem Wege durch Reduction des Bromnitrophenols erhalten ist, krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 163° unter Bräunung und starker Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.44.
Gef. » » 7.62.

Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 192° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)(\text{OCOC}_6\text{H}_5)$.
Procente: N 3.53.
Gef. » » 3.45.

Bromnitrotoluol, ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Br} = 1 : 2 : 4$). (Hd.)

Bei der Neutralisation der stark mit Wasser verdünnten Lösung durch Soda scheidet sich das Bromamidokresol, ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Br} : \text{OH} = 1 : 2 : 4 : 5$), in sehr guter Ausbeute in krystallinischem Zustande ab. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig, in denen die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man sie in Form farbloser breiter Nadeln, welche bei 215° schmelzen. Bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt jedoch wie bei den meisten Amidophenolen starke Dunkelfärbung ein.

Analyse: Ber. Procente: N 6.93.
Gef. » » 6.76.

Die Substanz ist in Natron und Kali löslich. Ihr Dibenzoat krystallisirt aus Eisessig in farblosen Nadeln, die bei 229° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 3.22.
Gef. » » 3.41.

Bei der Destillation mit wässrigem Eisenchlorid geht mit den Wasserdämpfen ein Bromtoluchinon über, welches aus Ligroin in Form gelber Blättchen vom Schmp. 106° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 39.8.
Gef. » » 40.2.

Bromnitrotoluol, ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Br} = 1 : 3 : 4$). (Hd.)

Das wie im vorigen Falle abgeschiedene Bromamidokresol, ($\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{Br} : \text{OH} = 1 : 3 : 4 : 6$), welches ebenfalls in guter Ausbeute erhalten wird, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 180° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.93.
Gef. » » 6.8.

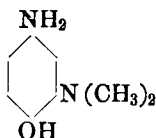
Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 200° .

Analyse: Ber. Procente: N 3.22.
 Gef. » » 3.34.

Beim Erwärmen mit Eisenchlorid erhält man das gleiche Bromtoluchinon wie aus dem vorigen Körper, woraus für die beiden isomeren Bromamidokresole die angenommene Constitution folgt.

m-Nitrodimethylanilin. (A.)

20 g *m*-Nitrodimethylanilin wurden, in 190 g conc. Schwefelsäure gelöst, so lange der elektrolytischen Reduction unterworfen, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natron nicht mehr die gelbrothen Krystalle des Nitroamins abschied. Das Dimethyldiamidophenol



wurde in Form seines salzsauren Salzes nach Methode V gewonnen. Das so erhaltene Salz ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich und wurde aus letzterem Lösungsmittel in Form etwas röthlich gefärbter Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9(\text{NH}_2)(\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{OH}) + 2\text{HCl}$.
 Procente: Cl 31.
 Gef. » » 31.5.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine prächtige, intensiv violetrothe Färbung. Mit Natron erhält man zunächst eine farblose Lösung, welche sich aber sehr schnell an der Luft tief dunkelbraun färbt. Mit Essigsäureanhydrid erhält man nach Schotten-Baumann ein Diacetat, welches aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern vom Schm. 175° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.86.
 Gef. » » 12.24.

Das Dibenzoat krystallisirt aus Alkohol in Form langer Nadeln (Schmp. $213-214^\circ$).

Analyse: Ber. Procente: C 73.33, H 5.55, N 7.78.
 Gef. » » 73.5, » 5.55, » 8.13.

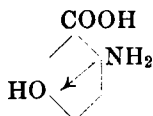
Der mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltene Körper bildet aus Eisessig krystallisirt farblose Nadeln vom Schmp. 197° .

Analyse: Ber. Procente: N 12.44.
 Gef. » » 12.56.

o-Nitrobenzoësäure. (Hd.)

Versetzt man die schwefelsaure Lösung nach beendigter Elektrolyse mit etwas Eis, so scheiden sich nach längerem Stehen dunkel gefärbte Krystalle des Sulfates einer Oxyanthranilsäure ab.

Um daraus die freie Säure zu gewinnen, löst man das Sulfat unter Erwärmen in Wasser auf und versetzt mit einer Lösung von neutralem schwefligsauren Natron. Die Oxyanthranilsäure



scheidet sich dann beim Erkalten in Form farbloser kleiner Nadelchen ab, welche bereits bei ca. 205° sich dunkel färben und gegen 230° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 9.14.

Gef. » » 9.1.

Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett und reducirt Silberlösung in der Kälte. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in derben Krystallen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})(\text{NH}_2)(\text{OH}) + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Procente: H_2SO_4 37.6

Gef. » » 37.65.

Auch die Aether von Nitrocarbonsäuren lassen sich zum Theil mit sehr guter Ausbeute bei der Elektrolyse zu den Aethern von Amidophenolcarbonsäuren reduciren. Die Isolirung lässt sich in diesen Fällen ganz besonders leicht ausführen, da die Aether in Soda unlöslich sind und deshalb durch Neutralisiren der schwefelsauren Lösung in freiem Zustande abgeschieden werden können, was bei den freien Säuren nicht möglich war.

o-Nitrobenzoësäuremethylether. (Hd.)

Der bei der Reduction entstehende Oxyanthranilsäuremethylether wurde durch Neutralisation der schwefelsauren Lösung mit Soda und darauffolgendes Ausäthern gewonnen. Aus Wasser krystallisirt er in derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{OH})$

Procente: N 8.47.

Gef. » » 8.38.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird in der Kälte Silber abgeschieden.

o-Nitrobenzoësäureäthylether. (Hd.)

Abscheidung wie beim Methylether. Aus Wasser stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 146°.

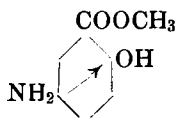
Analyse: Ber. Procente: C 54.9, H 4.57.

Gef. » » 55.2, » 4.83.

Verhalten gegen Eisenchlorid und ammoniakalische Silberlösung das gleiche wie beim Methyläther. Die Verseifung des Aethers durch verdünnte Salzsäure führte zu der oben beschriebenen Oxyanthranilsäure.

m-Nitrobenzoësäuremethyläther. (S.)

Durch Hinzufügen von Eis zu dem Zelleninhalt scheidet sich das Sulfat des Amidosalicylsäuremethyläthers

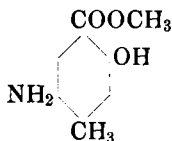


in reichlicher Menge krystallisirt ab. Versetzt man die Lösung des Sulfates mit saurem schwefligsaurem Natron, so krystallisirt der freie Aether in langen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Erhitzt man die Krystalle auf dem Wasserbade, so schmelzen sie unter Abgabe des Wassers. Der so erhaltene wasserfreie Aether krystallisirt aus Benzol in Form derber Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Die wässrige Lösung des Aethers giebt wie die freie Amidosalicylsäure mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 57.48, H 5.39, N 8.38.
Gef. » » 57.21, » 5.58, » 8.48.

m-Nitro-*p*-Toluylsäuremethyläther. (S.)

Das Sulfat des Amidokresotinsäuremethyläthers



scheidet sich in vorzüglicher Ausbeute auf Zusatz von Eis aus der schwefelsauren Lösung ab. Mit Natriumbisulfid erhält man zunächst den wasserhaltigen freien Aether, welcher in prächtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die an der Luft sowie beim Erwärmen auf dem Wasserbade das Wasser verlieren. Der wasserfreie Aether krystallisirt aus Benzol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 92°. Färbung mit Eisenchlorid wie beim Amidosalicylsäureäther.

Analyse. Ber. Procente: N 7.73.
Gef. » » 7.86.

m-Nitro-*p*-Toluylsäureäthyläther. (S.)

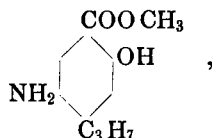
Gewinnung des Sulfates und des freien Aethers wie beim Methyläther.

Aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn krystallisirt der Amidokresotinsäureäthyläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71—72°. Färbung mit Eisenchlorid wie beim Methyläther.

Analyse: Ber. Procente: C 61.54, H 6.66, N 7.18.
Gef. » » 61.55, » 6.99, » 7.53.

Nitrocuminsäuremethyläther. (O.)

Die Nitrocuminsäure wurde durch Nitriren von Cuminol und darauf folgende Oxydation dargestellt. Es erwies sich als zweckmässig, die Oxydation nicht wie vorgeschrieben mit Chromsäure, sondern mit der theoretischen Menge von Permanganat (5procentige Lösung) bei Gegenwart von Kali auszuführen. Die Ausbeute an Nitrocuminsäure war so fast quantitativ. Das elektrolytische Reductiionsproduct wird durch Zusatz von Eis zur schwefelsauren Lösung in reichlicher Menge abgeschieden. Mit neutralem schwefligsauren Natron erhält man den freien Aether:



welcher nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade aus Ligroïn umkrystallisirt wurde. Er bildet hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76°. Färbung mit Eisenchlorid wie bei allen Amidosalicylsäurederivaten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 7.18, N 6.7.
Gef. » » 62.91, » 7.05, » 7.01.

Nitrocuminsäureäthyläther. (O.)

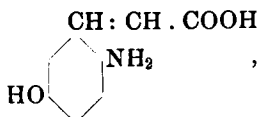
Das Sulfat scheidet sich direct ab. Der wie im vorigen Beispiel aus dem Sulfat gewonnene Amidooxycuminsäureäthyläther krystallisirt, nachdem er kurze Zeit im Trockenschrank auf 110° erhitzt ist, aus Ligroïn in Form farbloser Blätter, welche bei 61° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.28.
Gef. » » 6.6.

Beim weiteren Verfolg der elektrolytischen Reduction von Nitrokörpern interessirte mich die Frage, wie sich wohl Nitrosäuren verhalten würden, welche wie die Nitrozimmtsäuren eine Aethylenbindung in der Seitenkette enthalten. Wird diese gelöst und entsteht ein Derivat der Hydrozimmtsäure oder wirkt der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff auf die Doppelbindung nicht ein, so dass Zimmtsäurederivate entstehen? Wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, entschied der Versuch im letzteren Sinne.

o-Nitrozimmtsäure. (W.)

Das Sulfat der bei der Reduction entstehenden Amidooxyzimmtsäure,



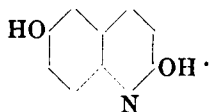
fällt auf Zusatz von Eis zu der schwefelsauren Lösung nach längerem Stehen im Eisschranke in dunklen Krystallen aus. Kocht man dieselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von neutralem schwefligsauren Natron auf, so erhält man die freie Säure, welche aus viel heissem Wasser beim Erkalten in Form gelblich gefärbter, breiter Nadeln auskrystallisirt. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erwärmen auf 110° entweicht, wobei die Substanz eine orangefelbe Farbe annimmt.

Analyse: Ber. Procente: H₂O 9.14.
Gef. » » 9.25.

Eine Elementaranalyse der wasserhaltigen Substanz ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 54.82, H 5.6, N 7.1.
Gef. » » 54.92, » 5.83, » 7.3.

In Natron und Soda löst sich die Säure mit gelber Farbe auf. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie Silber ab. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Erhitzt man die Substanz mehrere Stunden mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, so verliert sie ausser dem Krystallwasser intramolecular ein Molekül Wasser, indem sie in Oxycarbostryl übergeht:



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form lanzettförmiger farbloser Blättchen, welche über 300° schmelzen und in Soda nicht mehr löslich sind, wohl aber in Natron oder Kali, jedoch zum Unterschied von der Säure ohne Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 67.09, H 4.34, N 8.7.
Gef. » » 66.99, » 4.5, » 8.84.

o-Nitrozimmtsäuremethylläther. (W.)

Verdünnt man die schwefelsaure Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein brauner, noch nicht näher untersuchter Niederschlag ab, welcher abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Soda neutralisirt, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel, dessen Menge durch Ausäthern noch vergrössert werden kann. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in

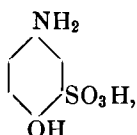
m-Nitrozimmtsäureäthyläther. (v. O.)

Die elektrolytische Reduction des Aethyläthers der *m*-Nitrozimmtsäure liefert in guter Ausbeute das gleiche Amidocumarin wie die freie Säure, indem entweder vor der Reduction der Nitroäther verseift wird oder der intermediär entstandene Amidooxymimmtsäureäther Alkohol abspaltet. Die Ausbeute ist besser als bei Anwendung der freien Säure.

Nitrosulfosäuren sind ebenfalls der elektrolytischen Reduction zugänglich. Statt der freien Säuren, welche nicht leicht zu erhalten sind, kann man deren Natronsalze in concentrirter Schwefelsäure gelöst der Reduction unterworfen.

m-Nitrobenzolsulfosäure. (L.)

Die bei der Reduction entstehende Amidphenolsulfosäure,



scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung in reichlicher Ausbeute ab und kann durch Filtriren über Asbest gewonnen werden. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am besten aus einer verdünnten wässrigen Natriumacetatlösung umkrystallisirt, woraus sie sich in Form silberglänzender Krystalle abscheidet.

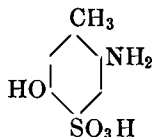
Analyse: Ber. Procente: S 16.93, N 7.4.

Gef. » » 16.56, » 7.54.

Dass ein Derivat des *p*-Amidophenols vorlag, wurde durch Abspaltung der Sulfogruppe erwiesen. Erhitzt man in der oben bei *o*-Nitrotoluol angegebenen Weise die Substanz mit Salzsäure unter Druck, so erhält man zunächst ein schwefelfreies Chlorhydrat, aus dem durch Bicarbonat Krystalle vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften des *p*-Amidophenols abgeschieden werden. Auch das Dibenzoat zeigte den verlangten Schmelzpunkt.

o-Nitrotoluol-*p*-Sulfosäure. (L.)

Verhalten bei der Reduction genau wie soeben beschrieben. Die Amidokresolsulfosäure,



krystallisirt aus Natriumacetat in Form glänzender breiter Nadeln, die beim Erhitzen sich zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: S 15.76, N 6.89.

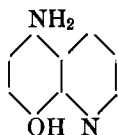
Gef. » » 15.81, » 6.8.

Nach Abspaltung der Sulfogruppe resultirte ein Amidokresol, welches mit dem oben beschriebenen *as-o*-Amido-*m*-Kresol sich identisch erwies.

Nachdem so in der Benzolreihe die Allgemeingültigkeit der elektrolytischen Reduction an zahlreichen Beispielen nachgewiesen war, prüfte ich deren Anwendbarkeit auch in anderen Reihen und will ich heute noch einige der in der Chinolinreihe ausgeführten Versuche mittheilen.

ana-Nitrochinolin. (Hl.)

Das Sulfat des bereits bekannten *ana*-Amido-*o*-Oxychinolins



scheidet sich beim längeren Stehen der schwefelsauren Lösung direct in reichlicher Menge ab. Benutzt man die Mutterlauge bei einer späteren Reduction von neuem zum Lösen des Nitrokörpers, so kann man die Ausbente zu einer sehr guten gestalten. Das so erhaltene Sulfat zeigte alle Eigenschaften des bereits beschriebenen Salzes. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol lange Nadeln eines Krystallwasser enthaltenden Salzes ab. Das daraus mit Bicarbonat abgeschiedene freie Amidooxychinolin schmilzt wie angegeben bei 143°. Zur weiteren Charakterisirung wurden daraus nach Schotten-Baumann das Dibenzolat und Diacetat dargestellt. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Blätter, welche bei 205° schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_9H_5N \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)$.

Procente: N 7.6.

Gef. » » 7.76.

Das Diacetat krystallisirt aus Alkohol in Form schwach gelber Nadeln, die bei 206—207° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.47.

Gef. » » 11.61.

Versetzt man die wässrige Lösung des Sulfates mit Benzaldehyd, so erstarrt die Flüssigkeit nach längerem Umschütteln zu grünlich-gelben Krystallen, welche die Benzylidenverbindung des Amidooxychinolins darstellen und aus Alkohol umkrystallisirt werden können.

Analyse: Berechnet für $C_9H_5N \begin{matrix} N : CH \cdot C_6H_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$

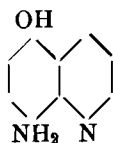
Procente: N 11.29.

Gef. » » 11.38.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

o-Nitrochinolin (Hl).

Die Reduktion des *o*-Nitrochinolins verläuft in äusserst glatter Weise. Das Sulfat des noch unbekanntes *o*-Amido-*ana*-Oxychinolins



scheidet sich nicht wie im vorhergehenden Falle direct ab. Giesst man den Zelleninhalt jedoch in die 3—4fache Gewichtsmenge Wasser so erstarrt die Lösung beim Stehen im Eisschranke zu einem Haufwerk gelber Krystalle. Die Ausbeute ist eine so gute, dass man den Krystallbrei ohne Gefahr des Auslaufens umkehren kann. Das unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure aus Wasser umkrystallisirte Sulfat ergab bei einer nach Carius ausgeführten Schwefelsäurebestimmung:

Analyse: Ber. für $C_9H_5N(NH_2)(OH), H_2SO_4$.
 Procente: H_2SO_4 37.98.
 Gef. » » 37.35.

Versetzt man die wässrige Lösung des reinen Sulfats mit essigsaurem Natron, so scheidet sich bald das freie Amidooxychinolin in Form farbloser Kryställchen ab, welche sich an der Luft jedoch bald grünlich färben. Dieselben wurden schnell abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann im Vacuumexsiccator an einem dunkeln Orte getrocknet. Die Analyse ergab:

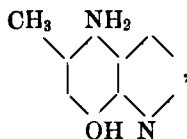
Analyse: Ber. Procente: C 67.5, H 5.0, N 17.5.
 Gef. » » 67.23, » 5.3, » 17.71.

Der Körper löst sich in Kali und Natron auf. Die alkalische Lösung oxydirt sich jedoch sehr leicht an der Luft unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlages. Beim Erhitzen zersetzt sich das freie Amidooxychinolin. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Diacetat, welches aus verdünntem Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. $153-154^0$, die sich an Luft leicht etwas dunkel färben, krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.47.7
 Gef. » » 11.59.

Das nach Schotten-Baumann gewonnene Dibenzoat krystallisirt aus Eisessig in Form derber Prismen, die bei 180^0 schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 7.6.
 Gef. » » 7.81.

ana-Nitro-*p*-toluchinolin (Hl.)Das Sulfat des *ana*-Amido-*o*-Oxy-*p*-Toluchinolins,

scheidet sich wie beim *ana*-Nitrochinolin nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke direct in Form schwefelgelber Krystalle ab. Versetzt man dieselben mit wenig Wasser, so tritt für einige Augenblicke Lösung mit dunkelrother Farbe ein; nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit jedoch zu einem Krystallbrei, welcher wohl ein wasserhaltiges Sulfat darstellen dürfte. Fügt man zu diesem Sodalösung, so scheidet sich das freie Amidooxytoluchinolin in Form gelber Krystalle ab. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, bräunlich-gelbe Nadeln, welche bei 123° schmelzen. Neben den Nadeln finden sich auch gelbe Tafeln vor, die ausgelesen den gleichen Schmelzpunkt zeigten.

Analyse: Ber. Procente: N 16.09.
Gef. » » 15.77.

Die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit den Herren Abresch, Heyder (Hd.), Heyl (Hl.), Lockhart, v. Olivekrona, Otto, Seidel und Weinlig ausgeführt und ist, wie in meiner ersten Mittheilung, aus den hinter jeder Ueberschrift stehenden Buchstaben der Antheil derselben an dieser Arbeit zu ersehen. Ausserdem hatte ich mich der ausgezeichneten Beihülfe meiner Assistenten, der Herren Dr. Düsterbehn und Dr. Marcusson zu erfreuen und sage ich diesen beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank für ihre thatkräftige Unterstützung. — Ich bemerke schliesslich, dass die beschriebenen Beispiele nur eine Auswahl unter den noch zahlreicheren, bereits untersuchten Fällen bilden und dass ich damit beschäftigt bin, die Reaction für Nitroderivate anderer Körperklassen weiterhin auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.