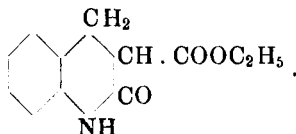


Bei der Ausführung des ersten Theiles dieser Arbeit hatte ich mich der Unterstützung meines Privatassistenten, Hrn. A. Junghahn, zu erfreuen, an dessen Stelle später Hr. Norman trat. Beiden genannten HHrn. spreche ich für ihre eifrige und sachkundige Beihilfe besten Dank aus.

112. Arnold Reissert: Umwandlungen des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters II. — Reduction, Bildung von Chinolin-derivaten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Hydrocarbostyryl- β -carbonsäureäthylester,



Die Reduction des *o*-Nitrobenzylmalonsäureesters lässt sich bequem in folgender Weise ausführen:

Je 6 g Ester, welcher in der oben angegebenen Weise möglichst von Diester befreit ist, werden in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf unter kräftiger Kühlung Zinkstaub so lange in die Lösung eingetragen, bis eine energische Wasserstoffentwicklung bemerkbar wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, im Wasserbade eingeengt, mit Wasser und darauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Der halb-feste Aetherrückstand wird entweder durch Aufstreichen auf Thon oder durch directes Umkrystallisiren aus viel Wasser, wobei ein braunes Oel ungelöst bleibt, von den Beimengungen befreit. Die Ausbeute an so gereinigtem Product betrug aus 12 g Nitrobenzylmalonsäureester 5.3 g fast reiner Krystalle, d. h. 60 pCt. der Theorie oder nach Abzug des in dem angewandten Monoester noch enthaltenen Diesters circa 70 pCt. auf reines Ausgangsmaterial berechnet.

Zur vollständigen Reinigung wird das entstandene Reductionsproduct in Benzol gelöst und der Lösung Ligroïn bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Stehen bilden sich alsdann in der Lösung kleine, weiche, verfilzte Nadelchen, welche nach vorherigem Sintern bei 137—138° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, Benzol, Aether, warmem Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroïn und in Wasser. In concentrirten Mineralsäuren ist die Substanz schon bei gelindem Erwärmen löslich.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}NO_3$.

Procente: C 65.75, H 5.94, N 6.39.

Gef. » » 65.30, » 5.97, » 6.46.



Der Hydrocarbostyrylcarbonsäureester wird durch wässrige Natronlauge schon bei kurzem Erwärmen verseift. Aus der nicht zu verdünnten Lösung krystallisirt beim Ansäuern die Säure in glänzenden Kryställchen aus. Dieselben werden durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in das Kalksalz der Säure übergeführt. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure entstehen allmählich kleine, glänzende, rein weisse Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer, dicker Prismen zeigen. Sie schmelzen bei 146° unter Kohlensäureentwicklung. Die geschmolzen gewesene und wieder erstarrte Masse schmilzt bei nochmaligem Erhitzen bei 161° ; sie ist in Hydrocarbostyryl übergegangen. Wegen dieser leicht eintretenden Umwandlung variirt der Schmelzpunkt der Säure etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

Die Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Wasser in der Hitze, sehr schwer in Aether, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9NO_3$.

Procente: C 62.83, H 4.71, N 7.33.

Gef. » » 62.40, » 4.96, » 7.30.

Die Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit der Lösung von:

Calciumchlorid nach einigem Stehen eine krystallinische weisse Fällung, die in heissem Wasser leicht löslich ist;

Baryumchlorid keinen Niederschlag;

Magnesiumsulfat in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erhitzen eine krystallinische Fällung;

Ferrosulfat eine Trübung, beim Kochen einen dunkelgelben, krystallinischen Niederschlag;

Ferrichlorid eine gelbrothe Fällung, die sich beim Erhitzen auflöst, beim Erkalten wieder ausfällt;

Kupfersulfat ein auch in der Hitze schwer lösliches, schwach blaugrün gefärbtes, mikrokrystallinisches Salz;

Silbernitrat einen feinkrystallinischen, weissen Niederschlag, der sich in heissem Wasser unter Gelbfärbung auflöst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt;

Bleinitrat und Quecksilberchlorid schwerlösliche, weisse Fällungen.

Ausser durch Verseifung ihres Esters wurde die Hydrocarbostyryl- β -carbonsäure auch durch Reduction der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *o*-Nitrobenzylmalonsäure gewonnen. Während Schwefelammonium diese Säure nur in die *n*-Oxyindolcarbonsäure überführt, wird sie in saurer Lösung leicht zu einem Gemenge von Hydrocarbostyrylcarbonsäure und Hydrocarbostyryl reducirt.

Zur Ueberführung in Hydrocarbostyryl wird die Hydrocarbostyrylcarbonsäure im Reagenzglas vorsichtig zum Schmelzen gebracht und dann noch so lange erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar ist. Die gelbe Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol gewinnt man das Hydrocarbostyryl vollkommen rein in grossen, derben, glänzenden, fast farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 163°.

Analyse: Ber. für C_9H_9NO .

Procente: N 9.52.

Gef. » » 9.53.

Auch bei dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. Junghahn in wirksamer Weise unterstützt.

113. Wilhelm Traube: Ueber einen neuen Weg zur Gewinnung aliphatischer Diazoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit habe ich eine neue Reihe von Säuren beschrieben, welche ich aus den Stickoxydadditionsproducten des Acetessigesters und seiner Homologen durch Spaltung mit Alkalien erhalten und als Isonitraminsäuren bezeichnet habe¹⁾.

Diese Verbindungen haben sich mannichfacher Umwandlungen fähig erwiesen. Schon früher habe ich gezeigt²⁾, dass sie bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren unter Abspaltung von salpetriger Säure in primäre Substitutionsproducte des Hydroxylamins, in die Amidoxylsäuren übergehen.

Aus der Isonitraminessigsäure wurde so die Amidoxylessigsäure erhalten:

$HO_2N_2 \cdot CH_2COOH + H_2O = HNO_2 + HONH \cdot CH_2COOH$,
welche neuerdings auf anderem Wege auch von Hantzsch und Wild dargestellt worden ist³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1785.

²⁾ Diese Berichte 28, 2297.

³⁾ Ann. d. Chem. 289, 309.