

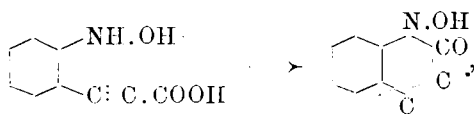
**662. Gustav Heller und Walter Tischner:
Reduktion der *o*-Nitrophenylpropionsäure.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann,
Leipzig.]

(Eingegangen am 22. November 1909.)

Die *o*-Nitrophenylpropionsäure ist schon verschiedentlich Reduktionsversuchen unterworfen worden, wobei Indigo¹⁾ und *o*-Amidophenylpropionsäure²⁾ erhalten wurden. Die Bildung des ersteren erklärt sich summarisch vielleicht so, daß nur vier Wasserstoffatome zur Einwirkung gelangen, wobei unter Loslösung von zwei Sauerstoffatomen, Wasseraddition und Ringschluß die Bildung von Indoxylsäure stattfindet, welche bekanntlich leicht in Indigo übergeht.

Versuche, die Reaktion auf einer früheren Stufe festzuhalten, gaben bei Anwendung von Essigsäure und Zinkstaub kein befriedigendes Resultat; dagegen war die Reduktion in ammoniakalischer Lösung erfolgreich und wurde deshalb durchgearbeitet. Die Reaktion schreitet nur bis zur Hydroxylamin-Stufe fort, und man erhält beim Ansäuern eine Verbindung von ringförmiger Konstitution. Die in den folgenden Symbolen ausgedrückte Umwandlung:



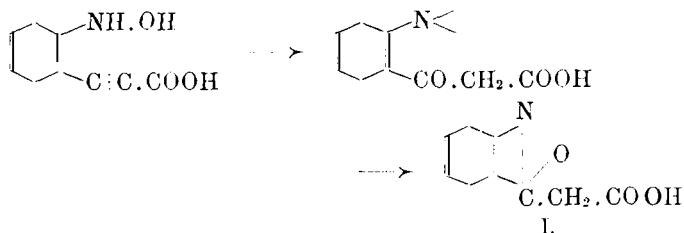
kann nicht stattfinden, einmal wegen des dreifach gebundenen Kohlenstoffs und dann, weil anscheinend *N*-Oxyverbindungen in der Chinolinreihe nicht beständig sind³⁾. In dem analogen Falle, bei der Anhydrierung der *o*-Amidophenylpropionsäure, beobachteten Baeyer und Bloem (*loc. cit.*), daß sich Wasser an die dreifache Bindung anlagert.

Hier erfolgt die Umwandlung in der Art, daß die Elemente des Wassers von der Hydroxylamingruppe in die *ortho*-ständige Seitenkette hinüber wandern und nun der Ringschluß unter Bildung des unter den Versuchsbedingungen stabileren Anthroxanringes erfolgt:

¹⁾ A. Baeyer, diese Berichte **13**, 2260 [1880]; C. Müller, Ann. d. Chem. **212**, 143 [1882].

²⁾ A. Baeyer und Fr. Bloem, diese Berichte **15**, 2147 [1882].

³⁾ Vergl. G. Heller, diese Berichte **42**, 473 [1909].

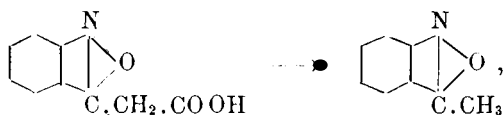


Die entstehende Verbindung verhält sich in ihren Eigenschaften der Anthroxansäure durchaus analog und möge deshalb Homoanthroxansäure genannt werden; nach der Nomenklatur von E. Bamberger¹⁾ wäre sie als *l*-Carboxymethyl- β , γ -benzisoxazol zu bezeichnen.

Außerdem entsteht bei der Reduktion neben harzigen Substanzen und Farbstoffen *o*-Nitro-zimtsäure in ziemlich beträchtlicher Menge, was nicht auffallend ist, da diese Verbindung unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen fast unverändert bleibt.

Für die Aufstellung der Formel waren folgende Tatsachen maßgebend: Die Verbindung ist eine starke Carbonsäure, deren alkoholisch-wäßrige Lösung Lackmus intensiv rötet; sie wird nicht nur von Soda, sondern auch von Bariumcarbonat und Natriumacetat aufgenommen und läßt sich scharf titrieren. Das Silbersalz enthält 1 Atom Metall. Die Veresterung bietet allerdings Schwierigkeiten, doch verhält sich die Anthroxansäure ebenso. Analog negativ war auch die Wechselwirkung mit Acylierungsmitteln. Etwas abweichend ist das Verhalten gegen Säuren; die Verbindung zeigt die schwach basischen Eigenschaften der Benzisoxazole, löst sich in konzentrierter Salzsäure und bildet ein Quecksilberdoppelsalz. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlings Reagens werden beim Kochen reduziert; Methylanthroxan und Anthroxansäure verhalten sich ebenso. Bichromat in essigsaurer Lösung und Eisenchlorid verursachen keine Farbenreaktion. Brom in Eisessig wird nur allmählich entfärbt, vermutlich unter Addition des Halogens am Stickstoff, eine Eigenschaft, die für den Anthroxanring charakteristisch ist.

Entscheidend ist das Verhalten beim Schmelzen, wobei die Substanz unter lebhafter Kohlensäureentwicklung glatt in Methylanthroxan (Methyl-benzisoxazol) übergeht:

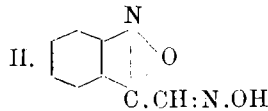


¹⁾ Diese Berichte **42**, 1674 [1909].

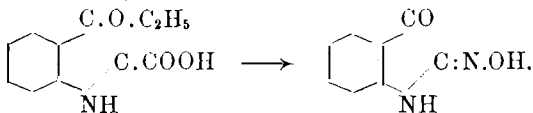
welches auf diese Weise leicht rein erhalten wird und sich so nicht schwieriger herstellen läßt, als nach dem bisherigen Verfahren¹⁾.

Das neuerdings von Bamberger²⁾ bei sämtlichen Verbindungen der Anthroxanreihe geprüfte Verhalten gegen Nitrit in stark salzsaurer Lösung ist hier ebensowenig charakteristisch wie bei der Anthroxansäure³⁾.

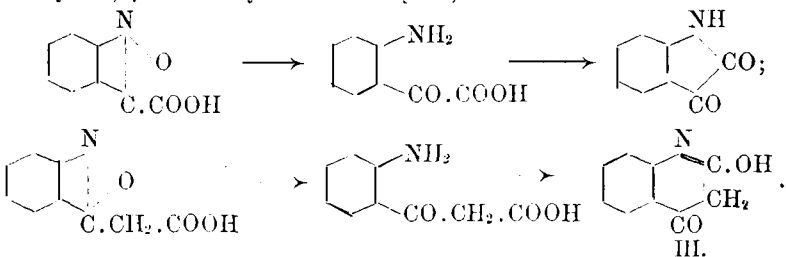
In verdünnter, schwach saurer Lösung wirkt salpetrige Säure oximierend auf die Methylengruppe ein; gleichzeitig wird aber Kohlendioxyd abgespalten, und es resultiert das Oxim des Anthroxanaldehyds (II). Die bisher noch nicht bekannte Substanz wurde auch



aus dem Aldehyd dargestellt und erwies sich als identisch mit der hier erhaltenen Verbindung. Ganz analog verhält sich das Äthyl-derivat der mit der Homoanthroxansäure isomeren Indoxylsäure; unter der Einwirkung der salpetrigen Säure findet neben dem Ersatz der Äthylgruppe durch Wasserstoff Decarboxylierung statt, und es entsteht α -Isatoxim⁴⁾:



Wie die Anthroxansäure durch Reduktion leicht in Isatinsäure beziehungsweise Isatin übergeht, so entsteht hier in ganz analoger Weise *o*-Amidobenzoyl-essigsäure, welche sich spontan in ihr Anhydrid, γ -Keto-hydrocarbostyryl, verwandelt:



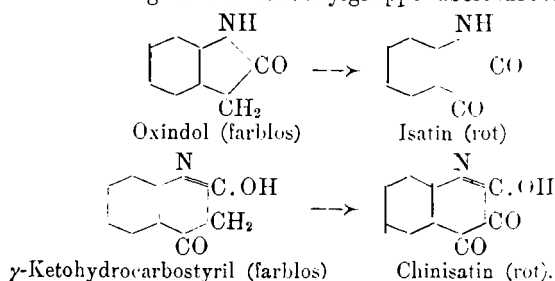
¹⁾ R. Camps, Arch. d. Pharm. **240**, 423; E. Bamberger, diese Berichte **36**, 1611 [1903].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1707 [1909].

³⁾ In diesem Falle entsteht mit α - und β -Naphtholat eine schwach braunstichige Rottfärbung, doch ist das keine normale Kupplung; es wird kein Farbstoff abgeschieden, und die Färbung steht in keinem Verhältnis zur angewandten Substanzmenge; außerdem wird durch Natronlauge allein, ebenso wie bei der Anthroxansäure, eine qualitativ ganz gleiche Färbung erzielt.

⁴⁾ Diese Berichte **15**, 782 [1882] und **16**, 2191 [1883].

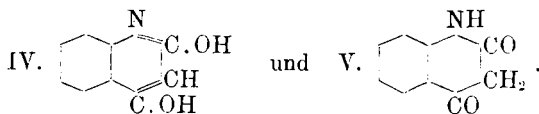
Die Reaktion kehrt ferner wieder bei der *o*-Aminohydrozimtsäure, welche von selbst in Hydrocarbostyryl übergeht, sowie einer Reihe von Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring, wie Dioxindol¹⁾, Trioxindol²⁾ und Oxindol; die Ähnlichkeit mit letzterer Substanz drückt sich namentlich in dem Verhalten gegen salpetrige Säure aus; in beiden Verbindungen läßt sich dadurch die Methylengruppe über die Oximidoverbindung in die Carbonylgruppe überführen.



γ -Keto-hydrocarbostyryl ist identisch mit der zuerst von Baeyer und Bloem³⁾ erhaltenen und γ -Oxy-carbostyryl genannten Verbindung, wie sich aus folgender Tabelle ergibt.

Reduktionsprodukt der Homooanthraoxinsäure	γ -Oxycarbostyryl
Schmelzpunkt oberhalb 330°, sublimiert	ebenso (Baeyer oberhalb 320°, v. Niementowsky ⁴⁾ 355°) Mischprobe oberhalb 330°
Krystallisationsprobe aus Eisessig: Büschelig verwachsene sechsseitige, farblose Blättchen	ebenso
Verhalten der ammoniakalischen Lösung: Allmähliche Blaufärbung durch den Luftsauerstoff	ebenso
Schmelzpunkt des Oxims 208—209°. Gibt Farbenreaktion mit Ammoniak und Alkali	Baeyer ⁵⁾ 208°, Mischung: 208—209°; gleiche Farbenreaktionen

Für die Konstitution der Verbindung kommen noch die Symbole IV. und V. in Betracht. Erstere Formel ist der Substanz von ihren



¹⁾ G. Heller, diese Berichte **37**, 949 [1904].

²⁾ G. Heller, diese Berichte **42**, 470 [1909].

³⁾ Diese Berichte **15**, 2151 [1882].

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 4289 [1907].

⁵⁾ Diese Berichte **16**, 2216 [1883].

Entdeckern zuerteilt worden; aber sie kann nicht wohl aufrecht erhalten werden, da in der Verbindung keine zwei Hydroxyle nachweisbar sind. Die Löslichkeit in Soda ist nicht beweisend, ebenso wenig die Überführbarkeit in α, γ -Dichlorchinolin (vergl. G. Heller und A. Sourlis¹⁾), da bei der Einwirkung von Phosphorhalogenid Umlagerung eintritt.

Dagegen ist in den meisten bisherigen Synthesen der Substanz die γ -Ketogruppe schon vorgebildet, so bei der Darstellung aus *o*-Nitrobenzoylmalonester²⁾, bei der Bildung aus *o*-Acetophenylurethan³⁾ und bei der Entstehung über den *o*-Aminobenzoylessigester⁴⁾. Ausschlaggebend ist dann das Verhalten gegen Benzoylchlorid in Pyridinlösung, wobei nur eine Benzoylgruppe aufgenommen wird und eine in Alkali unlösliche Substanz entsteht. [Es sei noch darauf hingewiesen, daß nach mehreren Beobachtungen Monooxychinoline sich in manchen Fällen nicht acylieren lassen, vergl. Diamant⁵⁾, sowie Ellinger und Riesser⁶⁾.] Die Benzoylgruppe haftet nicht am Stickstoff, da sie leicht verseifbar ist. Auch das Natriumsalz, welches aus 10-prozentiger Lauge kristallisiert, enthält nur ein Atom Natrium; daß das Silbersalz analog zusammengesetzt ist, haben schon Baeyer (loc. cit.), sowie Friedländer und Weinberg⁷⁾ gefunden, sie hielten es aber für ein saures Salz.

Die Methylengruppe ergibt sich aus der leichten Oximierbarkeit der Verbindung, die sie, wie erwähnt, dem Oxindol an die Seite stellt.

Indessen erscheint das zweite noch in Betracht kommende Symbol (V.) nicht ganz ausgeschlossen, da in der Gruppierung $\text{CO.CH}_2\text{CO}$ die Benzoylgruppe auch an den Kohlenstoff treten könnte (vergl. die Abhandlung über ein Acylderivat des Triketohexamethylens⁸⁾). Eine sichere Bestimmung ist nicht ausführbar, da die Chinolone auf Ketonreagenzien anscheinend nicht einwirken.

Erwähnenswert ist auch, daß γ -Ketohydrocarbostyryl mit Mineralsäuren leicht dissoziierende Salze bildet; auch ein Zindoppelsalz wurde erhalten. Während die basische Gruppe bei den Fünfferringen Isatin und Indigo kaum noch wirksam ist und erst bei den Reduk-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2693 [1908].

²⁾ Bischoff, Ann. d. Chem. **251**, 377 [1839].

³⁾ Camps, Arch. d. Pharm. **239**, 601 [1901].

⁴⁾ H. Erdmann, diese Berichte **32**, 3570 [1899].

⁵⁾ Monatsh. für Chem. **16**, 768 [1895].

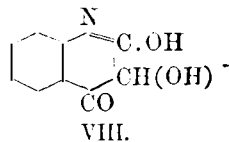
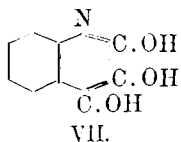
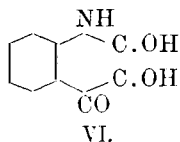
⁶⁾ Diese Berichte **42**, 3336 [1909].

⁷⁾ Diese Berichte **15**, 2683 [1882].

⁸⁾ G. Heller, diese Berichte **42**, 2736 [1909].

tionsprodukten Dioxindol und Oxindol wieder einigermaßen hervortritt, zeigt der Viererring des Anthranils etwas stärker basischen Charakter; ebenso sind im Sechsering stets basische Eigenschaften vorhanden, die hier begreiflicherweise durch die beiden sauerstoffhaltigen Gruppen abgeschwächt sind.

Interessant ist die leichte Umlagerungsfähigkeit der Homoanthroxansäure, welche auf den Anthroxanring zurückzuführen ist. E. Bamberger¹⁾ hat gezeigt, daß Methylanthroxan beim Erhitzen in Indoxyl übergeht, und daß ferner arylierte Anthroxanderivate (*Iz*-Arylbenzisoaxazole) in Acridone übergeführt werden können²⁾. Hier erfolgt die Atomverschiebung in anderem Sinne. Während die Homoanthroxansäure gegen Alkalien auch bei längerem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beständig ist, wird sie beim Erwärmen mit Säuren sehr bald verändert und geht dabei in ein neues Trioxychinolin (Formel VI) über.



(Die Reaktion hat einige Ähnlichkeit mit den Versuchen von Gabriel und Colman³⁾ über die Umlagerung von Phthalimidoketonen in Isochinolinderivate.)

Die Verschiedenheit von dem bekannten, von Baeyer und Homolka⁴⁾ dargestellten Präparat (Formel VII) ergibt sich aus folgender Tabelle.

Umlagerungsprodukt der Homoanthroxansäure	Bekanntes Trioxychinolin
Schmp. 276°	Schmp. ca. 300° (Baeyer und Homolka oberhalb 310°) Mischprobe 220°
Färbung mit Eisenchlorid violett, verschwindet nicht	Grünblau, verschwindet beim Überschuß des Reagens wird rasch blau
Lösung in Natronlauge bleibt farblos	In Pyridinlösung leicht erhältlich, war bisher nicht dargestellt.
Benzoylverbindung, Schmp. 216—217° unter Zersetzung	Schmp. 217—218° ohne Zersetzung, Mischprobe 205°

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1624 [1903].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1716 [1909].

³⁾ Diese Berichte **33**, 980 und 2630 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **16**, 2218 [1883].

Daß solche Substanzen gesonderte Existenz besitzen können, ist in der Chinolinreihe schon zweimal von G. Heller und A. Sourlis¹⁾ gefunden worden. Für das beschriebene Trioxychinolin ist die von den Autoren angenommene Formel schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil die Verbindung sich durch ihre leichte Oxydierbarkeit in alkalischer Lösung dem Pyrogallol an die Seite stellt. Der hier beschriebenen Substanz kann nicht mit völliger Sicherheit das Symbol VI. zugeschrieben werden; doch hat dieses die größere Wahrscheinlichkeit, wie sich aus folgenden Eigenschaften ergibt, die auch die Zugehörigkeit zur Chinolinreihe in sich schließen. Die Verbindung ist keine Carbonsäure, sie löst sich zwar in Soda, aber nicht in Natriumacetat und läßt sich nicht titrieren. Sie nimmt zwei Benzoylgruppen auf, und die erhaltene Substanz ist in Alkalien unlöslich. Gegen Reduktionsmittel ist der Körper sehr widerstandsfähig; Zink und Essigsäure, sowie salzsaure Zinnchlorürlösung wirken auch in der Hitze nicht ein, dagegen gelingt die Reduktion beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und führt zu demselben Ketohydrocarbostyryl, welches durch Reduktion der Homoanthroxansäure erhalten werden kann. Durch dieses Verhalten ist die Formel der Substanz aber noch nicht eindeutig festgestellt; zwar ist die γ -Stellung der Ketogruppe völlig sicher, da sie ja bei der Reduktion erhalten bleibt, aber es würde auch das Symbol VIII. den Tatsache entsprechen, besonders deshalb, weil bei diesem die Reduktion der Gruppe $\text{CH}(\text{OH})$ zu CH_2 leicht verständlich wäre, da sie dem Übergang von Dioxindol in Oxindol entspräche. Ketoreagenzien versagen auch hier.

Experimenteller Teil.

Homoanthroxansäure (*o*-Carboxymethyl- β,γ -benzisoaxazol, Formel I.).

5 g *o*-Nitrophenylpropionsäure werden in 25 ccm Wasser und 12.5-prozentigem Ammoniak gelöst und 5 ccm *n*-Salmiaklösung zugefügt. Unter Kühlung und Umschütteln trägt man innerhalb 5 Minuten 5 g Zinkstaub ein und erhitzt dann bei 40° unter gutem Umrühren und Überleiten von Wasserstoff 20 Minuten lang. Wegen der Empfindlichkeit der intermediär entstehenden Verbindung gegen Luft-sauerstoff müssen die folgenden Operationen möglichst rasch ausgeführt werden. Man saugt vom Zinkstaub ab, säuert sofort mit 10-prozentiger Salzsäure an und gießt die milchige Flüssigkeit zur Entfernung von Harz durch lose Glaswolle. Durch Abkühlen des Filtrates mit Eis erhält man dann eine fast farblose Krystallisation. Ausbeute

¹⁾ Diese Berichte 41, 2693 und 2694 [1908].

ca. 30 % der Theorie. Aus dem Zinkrückstand läßt sich durch Ausziehen mit Natronlauge und Ansäuern *o*-Nitrozimtsäure in unreinem Zustande gewinnen.

Die Homoanthroxansäure wird zur Reinigung aus Chloroform umkrystallisiert und bildet mattglänzende, flache Nadeln mit schwach gelblichem Schimmer vom Schmp. 108°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther und Essigsäure, schwer in Benzol und kaum löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz unter Gelbfärbung und Verflüssigung.

0.1350 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.0840 g Sbst.: 5.7 ccm N (15°, 757 mm).

C₉H₇O₃N. Ber. C 60.98, H 3.98, N 7.91.
Gef. » 61.05, » 4.14, » 8.01.

0.1814 g Sbst. verbrauchten 10.04 ccm ⁿ/₁₀-NaOH.

Mol.-Gew. 177. Gef. 180.7.

Silbersalz. 0.4 g Säure wurden mit Bariumcarbonat und der vierzigfachen Menge Wasser ohne Erwärmung geschüttelt, filtriert und mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz fällt krystallinisch aus. Die Verbindung ist licht- und luftempfindlich und ließ sich nicht umkrystallisieren; sie wurde im dunkeln Vakuumexsiccator getrocknet. Beim schwachen Erwärmen bräunt sie sich und verpufft gelinde bei weiterem Erhitzen. In Ammoniak und verdünnter Salpetersäure löst sich die Substanz leicht.

0.2189 g Sbst.: 0.0835 g Ag.

C₉H₆O₃Ag. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 38.15.

Überführung in Methyl-anthroxan. Die Säure wird im Ölbad auf 110° erwärmt; es erfolgt stürmische Gasentwicklung (Kohlendioxyd), worauf man noch einige Minuten auf 120° erhitzt. Die entstehende Base hinterbleibt als dünnflüssiges, kaum gefärbtes Öl, welches so rein ist, daß im Kältegemisch Krystallisation erfolgt. Die Substanz gab alle Reaktionen des auf anderem Wege erhaltenen Methylanthroxans. Sie ließ sich in Indigo überführen. Das Quecksilberdoppelsalz schmolz nach dem Krystallisieren allein und in Mischung bei richtiger Temperatur und enthielt 2.34 % N (ber. 2.60 %). Bei der Reduktion der Base mit Zinnchlorür schied sich das Zinndoppelsalz des *o*-Amidoacetophenons ab, welches nach dem Lösen in wenig verdünnter Salzsäure durch Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung überging.

Anthroxan-aldoxim (Formel II).

0.4 g Homoanthroxansäure wurden in ca. 9 ccm 2.5-prozentiger Lauge gelöst, 0.3 g Natriumnitrit hinzugegeben und tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure einfließen gelassen, worauf allmählich Krystallisation erfolgte. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt in wenig lauwarmem Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und mit

dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Ausbeute 70 % der Theorie. Das Oxim bildet lange, farblose Nadeln, die nach schwachem Sintern bei 172—173° unter Rotfärbung schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Beim Kochen mit Lösungsmitteln findet schon geringe Zersetzung statt (Sinken des Schmelzpunktes). Von Alkalien wird das Oxim leicht, von Soda schwerer mit schwach grünlicher Farbe aufgenommen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure erfolgt Lösung und Abspaltung von Hydroxylamin, dann Rotviolett-färbung, und beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff ab. Eine ähnliche Färbung beobachteten Schillinger und Wleügel¹⁾ beim Erhitzen des Aldehyds mit Ammoniak und Zinkstaub.

0.1730 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1395 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 19.2 ccm N (15°, 749 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 59.23, H 3.73, N 17.29.
Gef. » 59.50, 59.36. » 4.20, 4.07, » 17.63.

Zum Vergleich wurde die Verbindung auch aus Anthroxanaldehyd dargestellt. Das Präparat wurde aus *o*-Nitrophenylmilchsäureketon gewonnen, welches nach Einhorn und Gernsheim²⁾ in *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure übergeführt wird und dann beim Erhitzen mit Eisessig Anthroxanaldehyd neben Anthranil gibt.

0.3 g Anthroxanaldehyd wurden in ca. 40 g heißem Wasser gelöst und salzsaures Hydroxylamin in geringem Überschusse zugefügt. Die Krystallisation begann sofort und wurde beim Erkalten vollständig. Die Verbindung war im Verhalten gegen Salzsäure und den Löslichkeitsverhältnissen identisch mit der vorher beschriebenen und zeigte allein und in Mischung denselben Schmelzpunkt.

0.1015 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 747 mm).
Gef. N 17.49.

γ-Keto-hydrocarbostyryl (Formel III. oder V.).

0.5 g Homoanthroxansäure wurden in überschüssigem Ammoniak gelöst und allmählich eine konzentrierte Lösung von 1.75 g Eisenvitriol zugegeben. Die Reduktion erfolgt momentan bei Zimmertemperatur. Nach kurzem Stehen wird filtriert und das Filtrat mit Essigsäure versetzt, worauf die Substanz sich krystallinisch ausscheidet und durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhalten wird. Ausbeute fast quantitativ.

Die Verbindung bildet kleine, farblose, büschelförmig verwachsene, sechsseitige Blättchen und zeigt die Eigenschaften, welche für γ-Oxy-

¹⁾ Diese Berichte **16**, 2223 [1883]; ²⁾ Ann. d. Chem. **284**, 135 [1895].

carbostyryl angegeben sind (siehe die Einleitung). Berichtigt muß werden, wie auch an einem Vergleichspräparat festgestellt wurde, daß die Substanz nicht so sehr schwer löslich ist, da sie außer von Eisessig in der Siedehitze auch von Nitrobenzol und Alkohol merklich gelöst wird. Ferner wird aus konzentrierter Säure das salzsaure Salz erhalten, welches erst mit Wasser wieder zerlegt wird.

0.1398 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 759 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.04, H 4.38, N 8.70.
Gef. » 67.30, » 4.66, » 8.54.

Die Verbindung kann auch durch Reduktion der Homoanthroxansäure mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten werden oder mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das Vergleichspräparat wurde nach Baeyer und Bloem aus der *o*-Nitrophenylpropionsäure über die Amidverbindung hergestellt, wobei darauf zu achten ist, daß weder von Ammoniak, noch Eisenvitriol ein großer Überschuß genommen wird, da sonst ein eisenhaltiges Produkt entsteht. Bei der Kondensation der Amidosäure wird ein schwefelsaures Salz erhalten, welches zweckmäßig in absolutem Alkohol gelöst wird, worauf die Substanz auskrystallisiert.

Benzoyl- γ -ketohydrocarbostyryl. 1 Teil Substanz wurde fein zerrieben in der 25-fachen Menge Pyridin suspendiert und 2½ Teile Benzoylchlorid tropfenweise ohne Kühlung zugegeben, wobei die Substanz allmählich in Lösung geht. Am andern Tage wurde in verdünnte Schwefelsäure gegossen und der Niederschlag mit Wasser und stark verdünnter Lauge gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildet die Verbindung farblose, zentrisch gruppierte Nadeln, welche nach vorherigem Sintern gegen 220° schmelzen. Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig lösen ziemlich leicht, Alkohol und Ligroin schwer.

0.1588 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 746 mm).

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. N 5.28. Gef. N 5.42.

Beim Stehen mit 10-prozentiger Natronlauge findet schon in der Kälte allmählich Verseifung statt unter Abscheidung des Natriumsalzes.

Natriumsalz. Dasselbe scheidet sich aus mäßig verdünnter Lauge beim Erkalten leicht aus und bildet farblose, derbe Blättchen, welche durch Waschen mit Alkohol rein erhalten werden. Die Verbindung enthält 4 Moleküle Krystallwasser und verwittert an der Luft. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Silbernitrat das bekannte Silbersalz.

0.2039 g Sbst. verloren (bei 120° getrocknet): 0.0569 g H₂O. — 0.2039 g Sbst.: 0.0560 g Na₂SO₄.

C₉H₆O₂NNa + 4 H₂O. Ber. H₂O 28.24, Na 9.04.
Gef. » 27.90, » 8.91.

Salzsaures Salz. Entsteht durch Umkrystallisieren der Verbindung aus heißer, konzentrierter Salzsäure und bildet farblose Nadeln, die sich in Berührung mit Wasser unter Dissoziation trüben.

Es löst sich leicht in absolutem Alkohol, worauf allmählich die Base auskristallisiert. Der Salzsäure-Gehalt läßt sich so bestimmen, daß das Salz einige Zeit in feuchter Luft liegen bleibt und dann über Natronkalk getrocknet wird.

0.1163 g Sbst. verloren 0.0217 g Salzsäure.

$C_9H_7O_2N, HCl$. Ber. HCl 18.46. Gef. HCl 18.66.

α, β -Dioxy- γ -chinolon (Formel VI. oder VIII.).

2 g Homoanthroxansäure werden mit 60 g 10-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade langsam angewärmt. Es tritt allmählich Lösung ein, und etwas Methylanthroxan scheidet sich ölig ab. Man rührt Tierkohle zu, filtriert, dampft bei niedriger Temperatur ein und versetzt mit Wasser. Die abgeschiedene Verbindung wurde aus Soda und Salzsäure umgelöst und dann aus 50-prozentiger Essigsäure kristallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 50 % der Theorie. Analyserein erhält man die Substanz unter ziemlichem Verlust durch Kristallisation aus Alkohol. Das Chinolon bildet lange, farblose Nadeln, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen und auch in Essigsäure leicht löslich sind, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln. Von Wasser wird es in der Siedehitze merklich aufgenommen, von Salzsäure noch besser. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige oder alkoholische Lösung eine charakteristische, sehr beständige Violettfärbung.

0.1524 g Sbst.: 0.3398 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 7.3 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 60.98, H 3.98, N 7.91.

Gef. » 60.81, » 4.20, » 8.01.

Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid wurden zwei kristallinische Produkte erhalten, a) mit Wasserdampf flüchtig, Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 85°, b) nichtflüchtige Nadeln aus Wasser vom Schmp. 205—220°, also anscheinend noch nicht einheitlich.

Benzoylverbindung. Die Benzoylierung erfolgt leicht in alkalischer Lösung, und das Präparat wird aus Aceton und Wasser umkristallisiert. Es bildet farblose, verfilzte Nadeln, die bei 216—217° unter Rotfärbung und Zersetzung schmelzen; sie sind schwer löslich in Alkohol, Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester. Säuren und Alkalien lösen nicht.

0.1549 g Sbst.: 0.4053 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.2014 g Sbst.: 6.5 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{23}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.66, H 3.92, N 3.64.

Gef. » 71.36, » 4.10, » 3.81.

Bei der Acylierung entsteht nebenher ein wenig Monobenzoat; es ist in Aceton schwerer löslich, wird von Alkali aufgenommen und schmilzt etwas höher.

Zum Vergleich wurde die Benzoylverbindung aus dem Trioxychinolin von Baeyer und Homolka in Pyridinlösung dargestellt; sie zeigt zwar gleichen Schmelzpunkt, die Mischprobe aber erhebliche Depression.

Reduktion des Dioxy-chinolons.

0.4 g wurden mit ebensoviel rotem Phosphor und 3 g Jodwasserstoffsäure (1.96) eine Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß im Sieden erhalten. Man gibt dann das doppelte Volumen heißen Wassers hinzu und filtriert rasch. Beim Erkalten scheidet sich jodwasserstoffsäures γ -Keto-hydrocarbostyryl ab, aus dessen alkoholischer Lösung die freie Verbindung auskrystallisiert. Sie zeigt alle charakteristischen Eigenschaften desselben. (Krystallisationsprobe, Verhalten beim Erhitzen, Blaufärbung der ammoniakalischen Lösung, Oxim mit richtigem Schmelzpunkt und Farbenreaktionen.)

663. Gustav Heller und Walter Tischner: Bromierung der *o*-Nitrophenyl-propionsäure.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 22. November 1909.)

Da die Reduktion der Nitrophenylpropionsäure in essigsaurer Lösung keine befriedigenden Resultate lieferte, so sollte versucht werden, durch Anlagerung von Brom einen günstigen Reaktionsverlauf zu ermöglichen.

Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die *para*-Säure hat bereits Drewsen¹⁾ die *p*-Nitrophenyl-dibromacrylsäure erhalten, während in der *ortho*-Reihe nur negative Jodierungsversuche vorliegen²⁾. Die Bromierung erfolgte bei keiner der angewandten Methoden glatt, sondern war immer mit einer teilweisen Verharzung der Substanzen verbunden. So gab namentlich die direkte Einwirkung von dampfförmigem Brom ungünstige Resultate; besser verlief die Reaktion in Benzollösung. In beiden Fällen gelang es aber, die erwartete *o*-Nitrophenyl-dibromacrylsäure zu isolieren; sie enthielt etwa 10% *o*-Nitrozimtsäure als Nebenprodukt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **212**, 157 [1882].

²⁾ James und Sudborough, Journ. Chem. Soc. **91**, 1037.