

Die im Vakuum getrocknete Säure zersetzt sich bei 233°.

0.2170 g Sbst.: 0.4602 g CO<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O. — 0.1798 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Bar. C 58.0, H 5.8.

Gef. » 57.8, 57.6, » 6.1, 6.2.

Pikrotin wird mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge auf dem Wasserbade einige Minuten bis zur Lösung erwärmt, darauf der Überschuß mit  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert unter Zugabe von Phenolphthalein als Indicator.

0.4765 g Sbst. verbrauchen . . . 15.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> einbasisch berechnet . . . 15.4 » »

0.4932 g Sbst. verbrauchen . . . 15.7 » »

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> einbasisch berechnet . . . 15.9 » »

Ich hoffe, in kurzer Zeit auch über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotoxinin berichten zu können, und gedenke, die erhaltenen Produkte zur Aufklärung der Konstitution des Pikrotoxins weiter zu verarbeiten.

### 301. Gustav Heller: Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure<sup>1)</sup>. III.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

#### *Reduktion von o-Nitro-benzamid.*

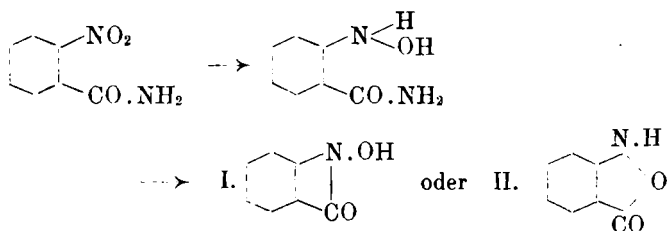
Bei der Reduktion von o-Nitro-benzamid mit Zinkstaub und Essigsäure wurden Azoxy- und Azobenzamid erhalten; doch sind diese Verbindungen nicht das Hauptprodukt der Reaktion, sondern Benzisoxazon, über welches zur Zeit dieser Untersuchung noch keine Angaben in der Literatur vorlagen. Diese sind inzwischen von E. Bamberger und Pym an<sup>2)</sup> gemacht worden, welche die Substanz durch Reduktion von o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Baryt erhielten, wobei zunächst Hydroxylaminobenzoessäure entsteht, die leicht unter Wasser-Austritt in Benzisoxazon übergeht; auch aus o-Nitrobenzoesäureester konnten sie den Körper erhalten.

Da eine eingehende Beschreibung von den genannten Autoren erfolgt ist, werden die hier erhaltenen Versuchsergebnisse nur soweit mitgeteilt, als sie neue Erwägungen und Ergänzungen, bezw. Berichtigungen der Literaturangaben enthalten.

<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilungen: diese Berichte 41, 2689, 2692 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2297 [1909].

Nachdem die Formel der Verbindung als  $C_7H_5O_2N$  und das einfache Molekulargewicht festgestellt waren, ergab es sich von vornherein, daß die Bildung der Substanz so erfolgt, daß das *o*-Nitrobenzamid zur Hydroxylamin-Stufe reduziert wird, worauf Ammoniak austritt. Immerhin bleiben dann noch zwei Formeln für die Verbindung übrig, nämlich Symbol I und II. Mit der ersten Formel waren die Eigenschaften



der Substanz recht gut in Übereinstimmung zu bringen. Wie die bekannten *N*-Oxyverbindungen zeigt sie amphoterer Charakter; sie löst sich leicht in verdünntem Alkali und in Soda, aber auch in konzentrierter Salzsäure leichter als in Wasser (entgegen den Angaben von Bamberger und Pyman). Ebenso entsprach es den Eigenschaften der *N*-Oxyverbindungen, daß die Verbindung sich leicht acetylieren, benzoyleieren und methylieren ließ. Bemerkenswert ist namentlich die leichte Einwirkung von Essigsäureanhydrid, welche schon durch Schütteln der wäßrigen Lösung rasch erfolgt, worauf dann die Acetylverbindung nach kurzer Zeit sich krystallinisch abscheidet. In derselben Weise läßt sich auch *N*-Oxy-dioxindol in eine Acetylverbindung überführen<sup>1)</sup>. Bamberger und Pyman haben zur Acetylierung das Benzisoxazolone mit Acetylchlorid gemischt und dann noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auch das Methyl-derivat ließ sich bequemer und namentlich reiner erhalten. Während die ersten Darsteller die Verbindung durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat gewannen und sie als strohgelbes Öl beschrieben, ließ sich die Substanz auch durch Schütteln der Sodalösung des Benzisoxazolons mit Dimethylsulfat bei mäßiger Wärme erhalten, wurde in der Kälte allmählich krystallinisch und durch Umkrystallisieren ganz farblos. Die Aufspaltung mit Alkali und der Vergleich mit der schon beschriebenen *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure zeigte, daß die Methylierung nach den beiden Methoden zu demselben Produkt geführt hat. Die beiden Acylverbindungen werden durch Alkali zum Ausgangskörper zurückverseift.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 477 [1909].

Auffallend und gegen die Gültigkeit des Symboles I sprechend war es aber, daß bei der Reduktion aller drei Derivate ein Atom Sauerstoff aus den Verbindungen entfernt wurde und unter Wasseraufnahme die substituierten Anthranilsäuren entstanden. Auch das Benzisoxazon selbst läßt sich durch Zinkstaub und Essigsäure in der Hitze leicht zu Anthranilsäure reduzieren.

Da aber bisher nicht geprüft war, wie sich ein Derivat einer echten *N*-Oxyverbindung unter gleichen Bedingungen verhält, so wurde der Versuch mit dem von Reißert dargestellten Acetyl-*N*-Oxy-oxindol<sup>1)</sup> angestellt. Hätte es sich bei der Bildung der substituierten Anthranilsäuren um eine anormale Reaktion gehandelt der Art, daß der Substituent nach der Entfernung des Sauerstoffs an den Stickstoff tritt, so hätte die Reißertsche Verbindung entsprechend *N*-Acetyl-oxindol, bzw. Acetyl-*o*-Amidophenyllessigsäure liefern müssen. Es zeigte sich aber, daß mit dem Sauerstoff auch die Acetylgruppe abgespalten wurde und Oxindol entstand. Nach diesem Resultat kann wohl die *N*-Oxyformel nicht mehr in Betracht kommen. Bamberger und Pyman gelangen zu demselben Schluß, hauptsächlich durch Vergleich des Benzisoxazolons mit den von Claisen und anderen dargestellten monocyclischen Isoxazonen.

Es wurde dann noch untersucht, ob bei der Reduktion der *o*-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure<sup>2)</sup> auch Benzisoxazon entstand, was sich durch Behandeln der Reduktionsflüssigkeit mit Essigsäureanhydrid nachweisen lassen mußte. Doch konnte die Substanz hierbei nicht aufgefunden werden, ebensowenig bei der gleichen Behandlung von *o*-Nitro-benzonitril<sup>3)</sup> und *o*-Nitrobenzoesäureäthylester. (Unter anderen Versuchsbedingungen ist dies, wie oben erwähnt, bei letzterer Substanz gelungen.)

Wie eingangs angegeben ist, entsteht bei der Reduktion des *o*-Nitrobenzamid Azoxybenzamid (zu 10—15 %), welches sich mäßig leicht verseifen läßt, sowie ca. 5 % Azobenzamid; diese Verbindung läßt sich nur sehr schwer in die Säure überführen, am besten nach Bouveault durch Eintragen von Nitrit in die schwefelsaure Lösung und Erwärmen auf dem Wasserbade, doch findet auch hierbei nur eine halbseitige Verseifung statt. Durch Reduktion des Azobenzamids mit Zinkstaub und Essigsäure bildet sich Hydrazobenzamid, welches durch Oxydation der essigsauren Lösung mit Bichromat oder auch schon durch längeres Erhitzen in verdünnter Essigsäure sich wieder zum Azokörper zurückoxydiert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3927 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 2689 [1908].

<sup>3)</sup> Vgl. Pinnow und Müller, diese Berichte 28, 149 [1895].

## Experimenteller Teil.

(Mit Edmund Weidner.)

*N*-Acetyl-benzisoxazolon.

25 g *o*-Nitrobenzamid wurden in 220 g 50-prozentiger Essigsäure durch Erwärmen auf dem Dampfbade gelöst und durch schnelles Abkühlen wieder zur feinkristallinischen Abscheidung gebracht. Der Kolben wurde mit einem Rührwerk verbunden und während einer Stunde 25 g Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur wurde während 60 Minuten auf unter  $+10^{\circ}$  gehalten und dann noch 2 Stunden lang bei  $30^{\circ}$  die Reaktion weiter geführt. Die Masse wurde nun mit ungefähr 50 ccm Wasser verdünnt, filtriert und zu dem Filtrat 30 g Essigsäureanhydrid gegeben und gut umgeschüttelt. Etwa ausgeschiedenes Zinkacetat wird durch Zufügen von wenig Wasser noch in Lösung gebracht. Beim Kühlen mit Eis und Durchreiben der Flüssigkeit scheiden sich allmählich nadelförmige Krystalle ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert. (Rückstand: A.) Die Ausbeute betrug ca. 30 % des angewandten Nitrobenzamids; dabei ist zu bemerken, daß die Reduktion nicht vollständig ist, da sich aus den Mutterlaugen nach dem Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen unverändertes Ausgangsmaterial erhalten läßt. Die Tatsache, daß fertig gebildetes Benzisoxazolon in wäßriger Lösung durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid ebenfalls leicht acetyliert wird, läßt vermuten, daß die Substanz in der Reduktionsflüssigkeit vorgebildet ist.

0.1598 g Sbst.: 0.3548 g  $\text{CO}_2$ , 0.0588 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1140 g Sbst.: 8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.

Gef. » 60.55, » 4.12, » 8.05.

0.0916 g Sbst. in 20 g Benzol gaben eine Depression von  $0.135^{\circ}$ . — 0.1562 g Sbst.:  $0.225^{\circ}$  Depression.

Mol.-Gew. Ber. 177. Gef. 170, 173.

Die Reduktion der Substanz zu Acetyl-anthranilsäure gelang auch leicht in folgender Weise: 1 g Acetyl-benzisoxazolon wurde in 8 g Eisessig gelöst und mit 1.5 g Zinkstaub eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Zugeben von Wasser filtriert. Das Filtrat, mit Wasser auf 20 g gebracht, schied bei Eiskühlung die gebildete Acetanthranilsäure allmählich aus.

## Benzisoxazolon (Formel II).

Die Acetylverbindung wird von Natronlauge schon in der Kälte unter Verseifung gelöst; beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich Benzisoxazolon ab; es krystallisiert auch leicht aus Äther auf Zusatz von Ligroin.

0.1520 g Sbst.: 0.3466 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.1386 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 758 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. • C 62.22, H 3.70, N 10.37.

Gef. » 62.19, » 3.79, » 10.65.

Von rauchender Salzsäure wird die Substanz leichter gelöst als von Wasser. Von diesem genügten 60 Teile nicht, um die Verbindung bei Zimmertemperatur in Lösung zu bringen; beim Erwärmen wurde das Benzisoxazolol aufgenommen, krystallisierte aber beim Abkühlen in beträchtlicher Menge wieder aus. Dagegen genügte die 60-fache Menge 39-prozentiger Salzsäure zur völligen Lösung, und auf Zugabe von Wasser schied sich wieder ein Teil der Substanz ab. Diese saure Lösung ist haltbarer und färbt sich in der Kälte nicht so leicht. Eine Titration mit Normalalkali und Phenolphthalein gab nur angenäherte Werte. Methylorange als Indicator zum Zurücktitrieren der alkalischen Lösung war nicht anwendbar, da der Farbenumschlag nach Rot hin erst nach Verbrauch des ganzen Alkalis eintrat.

Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf *o*-Hydroxylaminobenzoessäure, sowie durch alkoholisches Kali und Stehenlassen mit verdünnter Schwefelsäure haben Bamberger und Pyman Azoxybenzoessäure erhalten, dagegen aus Benzisoxazolol durch Erhitzen und Einwirkung von siedendem Wasser *o*-Azobenzoessäure. Nach unseren Beobachtungen wird Benzisoxazolol durch Erhitzen mit verdünntem Alkali ziemlich glatt in *o*-Azoxybenzoessäure übergeführt.

0.5 g Substanz wurden mit einer Lösung von 0.5 g Natron in 10 g Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Salzsäure angesäuert; die ausgeschiedene Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als *o*-Azoxybenzoessäure. Die Reduktion des Benzisoxazolons zu Anthranilsäure ließ sich auch durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade durchführen. Das ausgeschiedene Produkt ergab nach Behandlung mit Natriumacetatlösung und Schwefelwasserstoff beim Eindampfen Anthranilsäure. Eisenvitriol und Ammoniak, sowie Zinn und Eisessig lieferten dasselbe Resultat; *o*-Amidobenzaldehyd oder Anthranil konnten nicht nachgewiesen werden.

#### *N*-Benzoyl-isoxazolol.

Die Verbindung entstand leicht, als das Benzisoxazolol in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge gelöst und überschüssiges Natriumacetat und Benzoylchlorid zugegeben wurde. Beim Durchschütteln fand die Umsetzung sehr bald statt. Erwärmen mit Natronlauge bewirkt Lösung unter Verseifung, denn nach dem Neutralisieren mit Essigsäure scheidet sich auf Zugabe von Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung ab. Die Reduktion zu Benzoylanthranilsäure gelang ebenfalls durch Erhitzen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbade. Nach einer halben Stunde wurde filtriert,

worauf nach dem Verdünnen mit Wasser die Benzoylanthranilsäure sich abschied und durch Umkrystallisieren aus Chloroform vom Schmp. 177° erhalten wurde.

*N*-Methyl-benzisoxazonon.

0.5 g Substanz wurden in überschüssiger Sodalösung aufgenommen und mit 1.5 g Dimethylsulfat unter öfterem Durchschütteln eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis ungefähr 70° erwärmt. Das beim Erkalten abgeschiedene Öl wurde bei Eiskühlung und Durchrühren nach einiger Zeit fest; aus Ligroin krystallisiert die Substanz in farblosen, großen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 49—50°.

0.1705 g Sbst.: 0.4017 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.  
Gef. » 64.25, » 4.44, » 9.3.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwer in heißem Wasser und verflüchtigt sich etwas mit den Dämpfen, die einen charakteristischen Geruch zeigen. Fehlingsche Lösung wird beim Erhitzen reduziert. Die Aufspaltung mit verdünntem Alkali ergab die schon beschriebene *N*-Methyl-*o*-hydroxylamino-benzoesäure vom Schmp. 97°. Behufs Reduktion wurden 0.5 g Methylbenzisoxazonon in 4 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst, 0.5 g Zinkstaub und 1.5 g Wasser zugefügt und unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Filtrat schieden sich bald lange Nadeln ab, die, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 179° und die Eigenschaften der Methylanthranilsäure zeigten.

0.0976 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 9.27. Gef. N 9.5.

Benzisoxazonon, Salzsäure und Natriumnitrit.

0.5 g Substanz wurden in 6 g 23-prozentiger Salzsäure gelöst und bei niedriger Temperatur (—16°) 0.25 g feingepulvertes Natriumnitrit allmählich hinzugegeben und nach einigen Minuten filtriert. Es blieb eine Substanz zurück, die bei Zimmertemperatur alsbald verharzte und nicht näher untersucht wurde. Das Filtrat wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 1.5 g  $\beta$ -Naphthol in 200 g Wasser und 10 g Ätznatron hinzugefügt, worauf sich alsbald ein Natriumsalz abschied, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen erhalten wurde und der  $\beta$ -Naphthol-azo-benzol-*o*-carbonsäure (Kombination von diazotierter Anthranilsäure und  $\beta$ -Naphthol) angehört. Die Reaktion wird für die Hydroxylamino-benzoesäure auch von Bamberger und Pymen angenommen.

0.1730 g Sbst.: 0.0380 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Na. Ber. Na 7.3. Gef. Na 7.1.

Aus Eisessig krystallisierte der freie Farbstoff und zeigte den Schmp. 272°. Da das Natriumsalz bei der von R. Anschütz und O. Schmidt<sup>1)</sup> beschriebenen Darstellung der Verbindung aus diazotierter Anthranilsäure nicht erwähnt ist, wurde unter den hier beschriebenen Bedingungen die Kupplung wiederholt und das gleiche Natriumsalz erhalten.

#### Reduktion von *N*-Acetoxy-oxindol zu Oxindol.

Die nach Reißert<sup>2)</sup> dargestellte Acetylverbindung (1 g) wurde in 10 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 1 g Zinkstaub 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt: Das Filtrat wurde mit Sodalösung abgestumpft, worauf sich in der Kälte nach einiger Zeit eine Substanz abschied, die aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmp. 126° krystallisierte.

0.1008 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 758 mm).

$C_8H_7ON$ . Ber. N 10.5. Gef. N 10.37.

Die Identität der Verbindung mit Oxindol wurde auch durch Überführung in Isatoxim<sup>3)</sup> festgestellt, welches den Schmp. 202° zeigte.

#### *o*-Azoxy-benzamid.

Nach dem Auskochen des rohen Acetyl-benzisoxazolons mit Ligroin hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Substanz (Rückstand A), welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmp. 242° (unter Zersetzung) erhalten wurde. Die Verbindung ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert auch aus viel heißem Wasser. Beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt Lösung und bei längerem Erhitzen allmählich Verseifung unter Bildung von Azoxybenzoesäure, ebenso durch längeres Kochen mit Natronlauge.

0.1716 g Sbst.: 29.15 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_4$ . Ber. N 19.72. Gef. N 19.69.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die allmählich in Rot übergeht.

#### *o*-Azo-benzamid, $H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Das bei der vorher beschriebenen Reduktion des Nitrobenzamids in Menge von einigen Prozenten nebenbei entstehende Azobenzamid

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3469 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3927 [1908].

<sup>3)</sup> Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. **140**, 34.

wird zweckmäßig in der Weise getrennt, daß die Reduktionsflüssigkeit bewegt und durchgerührt wird, wobei sich der Zinkstaub zu Boden setzt, während die Flüssigkeit den Azokörper suspendiert enthält. Die Substanz wurde zunächst aus der ca. zehnfachen Menge Eisessig umkrystallisiert, dann mit Amylalkohol ausgekocht und nochmals aus Eisessig krystallisiert, wobei rotbraune Stäbchen erhalten wurden. Gegeu 284° beginnt die Substanz sich zu zersetzen und ist etwa 10° höher vollständig geschmolzen.

0.1626 g Sbst.: 0.3736 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.0854 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 738 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.7, H 4.5, N 20.9.

Gef. » 62.66, » 4.34, » 21.16.

Die Verbindung wird von Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen und läßt sich nicht in einfacher Weise verseifen.

Benzamid-*o*-azobenzoessäure,

H<sub>2</sub>N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.

1 g *o*-Azobenzamid wurde in 18 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung 0.65 g Natriumnitrit eingetragen. Nach einhalbstündigem Stehen wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die abgekühlte Lösung wurde in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz mit Soda und Säure umgelöst. Aus Essigester krystallisierten kurze rotbraune Stäbchen vom Schmp. 215° (Gasentwicklung).

0.1539 g Sbst.: 0.3544 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1090 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 756 mm). — 0.0982 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.45, H 4.1, N 15.6.

Gef. » 62.8, » 4.3, » 15.42, 15.55.

Die Titration gab nur ein angenähertes Resultat. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Essigester und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

*o*-Hydrazo-benzamid,

H<sub>2</sub>N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.NH<sub>2</sub>.

1 g Azobenzamid wurde mit 15 g Eisessig und 1 g Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung farblos geworden war. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser die Substanz ab, die aus Essigester in feinen, farblosen Nadeln krystallisierte. Schmelzpunkt unter Rotfärbung bei 233°.

0.1464 g Sbst.: 0.3350 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.0716 g Sbst.: 13.2 ccm N (17.5°, 749 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.2, H 5.2, N 20.7.

Gef. » 62.4, » 5.47, » 20.9.



Die Verbindung ist schwer löslich in Chloroform, Essigester, Alkohol und Äther, leichter in Aceton und heißem Eisessig. Längeres Erhitzen der verdünnten essigsäuren Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder Zusatz von Oxydationsmitteln führt zum Azobenzamid zurück. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure gibt die Hydrazoverbindung ein über 300° schmelzendes Umlagerungsprodukt, welches außerordentlich schwer löslich ist.

*Reduktion von o-Nitro-benzoessäureäthylester.*

2 g Ester wurden in 5 g Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit 1.5 g Wasser mit 2 g Zinkstaub bei Zimmertemperatur reduziert. Das Filtrat enthielt kein Benzisoxazon und gab gelbe Nadeln von o-Azoxy-benzoessäureäthylester (Schmp. 77°), der bereits früher dargestellt ist<sup>1)</sup>.

0.1124 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{18}H_{18}O_5N$ . Ber. N 8.2. Gef. N 8.18.

*Reduktion des o-Nitro-benzylalkohols.*

5 g Nitrobenzylalkohol wurden in 30 g 50-prozentiger Essigsäure gelöst und nach dem Abkühlen durch Eis allmählich 6 g Zinkstaub eingetragen. Die Reduktion geht anfangs sehr lebhaft vonstatten, später läßt man die Temperatur bis gegen 40° steigen und sorgt für gute Verteilung des Zinkstaubs. Es wurde filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat scheiden sich allmählich strohgelbe Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser den Schmp. 123° zeigen und sich als o-Azoxybenzylalkohol erwiesen<sup>2)</sup>.

0.1386 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.89.

Aus dem rückständigen Zinkstaub wurde nach dem Trocknen durch kalten Äther noch etwas Azoxybenzylalkohol erhalten und dann durch heißen Essigester eine Substanz entzogen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel den Schmp. 167° zeigte und sich als o-Azobenzylalkohol<sup>3)</sup> erwies. Die Ausbeute an dieser Substanz ist sehr gering; sie wird etwas besser, wenn man bei der Reduktion die Temperatur auf 60° steigen läßt.

0.1608 g Sbst.: 0.4088 g  $CO_2$ , 0.0812 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ . Ber. C 69.40, H 5.8.

Gef. » 69.34, » 5.66.

<sup>1)</sup> F. Meyer und Dahlem, Ann. d. Chem. **326**, 345.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte **36**, 837 [1903].

<sup>3)</sup> Neubert, Journ. f. prakt. Chem. [2] **46**, 580.

*Reduktion des *o*-Nitrophenyl-milchsäurealdehyds.*

(Mitbearbeitet von Walter Tischner.)

Der Aldehyd wurde in Form seiner gut krystallisierenden Molekularverbindung mit Acetaldehyd verwandt, deren Darstellung unter Zugrundelegung der Vorschrift von A. Baeyer und Drewsen<sup>1)</sup> ausgearbeitet wurde. Da die Substanz ein niederes Homologes des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons ist, hätte man auch bei der Reduktion<sup>2)</sup> ein ähnliches Verhalten erwarten sollen. Der Aldehyd verhält sich aber genau wie der um ein Molekül Wasser ärmere *o*-Nitrozimtaldehyd<sup>3)</sup> und liefert Chinolin neben amorphen Produkten.

Zu einer Lösung von 9 g reinem *o*-Nitrobenzaldehyd in 30 g frisch destilliertem Acetaldehyd wird 2-prozentige Natronlauge tropfenweise zugefügt, wobei die Temperatur zwischen 10° und 15° gehalten wird; erst wenn das Gemisch deutlich alkalisch reagiert (Gelbfärbung), läßt man sie auf 20° steigen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80—85% der Theorie. Die Verbindung krystallisiert am besten aus Benzol, wenn man nur schwach erhitzt und ein wenig Acetaldehyd zufügt.

5 g *o*-Nitrophenyl-milchsäurealdehyd in 40 g Eisessig werden unter schwachem Erwärmen gelöst, 5 g Wasser zugefügt und unter Kühlung und gutem Umschütteln allmählich 5 g Zinkstaub eingerührt; man läßt dann noch mehrere Stunden unter häufigem Umrühren stehen. Die Flüssigkeit färbt sich im Verlaufe der Reduktion allmählich dunkelrot, außerdem scheidet sich etwas Zinksalz ab. Durch Versetzen mit Wasser wird das amorphe Produkt gefällt und die Base nach dem Alkalisieren mit Dampf abgetrieben. (Ausbeute fast 1 g.) Sie wurde als Bichromat und Jodmethylat identifiziert.

*Darstellung des *o*-Nitro- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methyl-milchsäurealdehyds (Formel II) und Reduktion. (W. T.)*

*o*-Nitrobenzaldehyd scheint sich nicht mit Formaldehyd zu kondensieren; es konnte nur in alkoholischer Lösung bei Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure *o*-Nitrobenz-diäthylacetal<sup>4)</sup> erhalten werden, welches durch Fraktionieren im Vakuum rein erhalten wurde. (Sdp. 124—126°, 4 mm).

Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub verhält sich diese Verbindung wie *o*-Nitrobenzaldehyd, es entsteht Anthranil (Queck-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 2205 [1883].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2692 [1908].

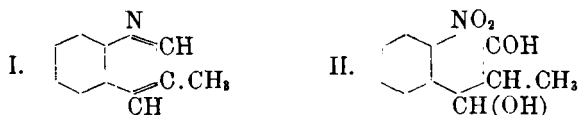
<sup>3)</sup> Diese Berichte **16**, 2207 [1883]. Auch hier konnte kein Zwischenprodukt isoliert werden.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 4941 [1907].

silberdoppelsalz, Schmp. 178°), neben *o*-Amido-benzaldehyd (Phenylhydrazon, Schmp. 221°).

Der *o*-Nitro- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -methyl-milchsäure-aldehyd bildet sich, wenn man gleiche Teile *o*-Nitro-benzaldehyd und Propionaldehyd entweder mit einem Überschuß von verdünnter Bisulfatlösung 2–3 Tage stehen läßt, wobei sich das Kondensationsprodukt als schweres Öl zu Boden setzt; oder wenn man unter Eiskühlung mit Barytwasser kondensiert. Das Produkt wird mit Äther aufgenommen und mehrmals mit Bisulfit und Wasser durchgeschüttelt. Weiter ließ sich die Substanz nicht reinigen; sie bildet nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Entfernung des Äthers ein durch Verunreinigung schwach grün fluoreszierendes Öl, zeigt gegen fuchsinschwellige Säure und Silberlösung aldehydische Eigenschaften, löst sich aber nicht in Bisulfit. Bei 4 mm Druck destilliert sie nicht unzersetzt.

Die Reduktion erfolgt wie die des *o*-Nitrophenyl-milchsäurealdehyds, indem man in der vierfachen Menge Eisessig löst und dann ebensoviel Wasser zugibt. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit wird die entstandene Base mit Dampf abdestilliert. Behufs völliger Reindarstellung wurde ausgeäthert, das Lösungsmittel mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und mit Sublimatlösung gefällt; das aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Doppelsalz wurde mit Soda im Dampfstrom zerlegt. Die erhaltene Base ist farblos, erstarrt im Kältegemisch und erwies sich als  $\beta$ -Methyl-chinolin von der Formel I. Daraus ergibt sich



für die zugrunde liegende Verbindung das Symbol II, entsprechend der Bildungsregel für Aldole.

Durch diese Darstellung dürfte die Gewinnung der Base auch gegenüber der letzten Methode von W. Wislicenus<sup>1)</sup> noch einfacher gestaltet sein. Die Ausbeute beträgt 25% der Theorie an reiner Base, auf *o*-Nitrobenzaldehyd berechnet.

Das Pikrat des  $\beta$ -Methylchinolins wird aus der salzsauren Lösung der Base mit wäßriger Pikrinsäure ausgefällt und krystallisiert aus Alkohol, in Übereinstimmung mit der Literaturangabe<sup>2)</sup>, in gelben Nadeln vom Schmp. 187°. Aus Wasser erhält man aber zweierlei Formen, eine nadelige (Schmp. 187°) und eine körnig-prismatische (Schmp. 190°), welche in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Krystallisiert man die höher schmelzende Modifikation aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 1144 [1909].

<sup>2)</sup> v. Miller und Kinkelin, diese Berichte **20**, 1917 [1887].

heißem Alkohol um, so bekommt man wieder Nadeln vom niedrigeren Schmelzpunkt.

Das noch nicht isolierte salzsaure Salz bildet sich, wenn man die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, und fällt in kleinen farblosen Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 228—230° schmelzen. Außer in Wasser löst es sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol.

0.1523 g Sbst.: 0.3738 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1540 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 735 mm). — 0.1660 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1699 g Sbst.: 0.1359 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NCl. Ber. C 66.84, H 5.61, N 7.80, Cl 19.75.

Gef. » 66.94, » 5.94, » 7.69, 7.85, » 19.78.

Das in wäßrig-salzsaurer Lösung erhaltene Quecksilberchlorid-doppelsalz krystallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 164—165°. Es hat eine anormale Zusammensetzung.

0.1934 g Sbst.: 6.45 ccm N (16°, 758 mm).

3 C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N, HCl + 2 HgCl<sub>2</sub>. Ber. N 3.89. Gef. N 3.93.

Die Formulierung findet ferner in der Tatsache eine Stütze, daß bei einem möglichst quantitativ durchgeführten Versuch aus 4.0 g Salz durch Zerlegung mit Soda 1.5 g Base erhalten wurden, während 1.59 g berechnet sind.

#### *Reduktion der o-Nitro-zimtsäure. (W. T.)*

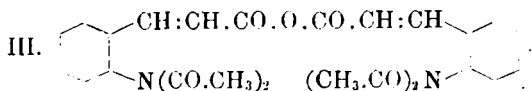
Die Verbindung ist ähnlich wie die o-Nitrobenzoesäure<sup>1)</sup> schwer reduzierbar, aber der Verlauf der Reaktion ist etwas anders. Von Zinkstaub und Essigsäure wird sie bei 0° nicht und auch bei Zimmer-temperatur kaum verändert; selbst bei 60° blieb ein beträchtlicher Teil der Säure unangegriffen, es entstand hauptsächlich Amidosäure neben schwer faßbaren Produkten. Vorteilhaft ist es auch hier, die Reduktion sich bei Gegenwart von Natriumacetat vollziehen zu lassen. Außer etwa 50% der Theorie an Amidosäure wurden 10% o-Azoxyzimtsure erhalten, Carbostyryl konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. m- und p-Azoxyzimtsure sind schon auf elektrolytischem Wege von C. Marie<sup>2)</sup> dargestellt worden, die o-Verbindung ließ sich so aber nicht gewinnen.

Sie wird von Lösungsmitteln nur sehr schwer aufgenommen, dagegen krystallisiert das Natriumsalz leicht aus Sodalösung. Die o-Amino-zimtsäure wurde durch rauchende Salzsäure als salzsaures Salz abgeschieden und durch Überführung in die Benzoylverbindung charakterisiert<sup>3)</sup>; als noch bequemer erwies sich die bisher nicht näher untersuchte Acetylierung der Säure, die durch Schütteln der wrigen, salzsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid leicht gelingt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2689 [1908]. <sup>2)</sup> Compt. rend. **140**, 1248 [1905].

<sup>3)</sup> Reibert, diese Berichte **38**, 3423 [1905].

*o*-Acetamino-zimtsäure zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Carbostyryl; konzentrierte Salzsäure verseift beim Kochen; Essigsäureanhydrid bewirkt beim Erhitzen nochmalige Acetylierung, zugleich tritt Wasser aus unter Bildung von Bis-*o,o*-diacetamino-zimtsäure-



anhydrid(III). Die freie *o*-Diacetamino-zimtsäure läßt sich hieraus durch Alkali nicht gewinnen, da immer gleichzeitig eine Acetylgruppe abgespalten wird, dagegen gelingt die Darstellung leicht durch Kochen mit Natriumacetatlösung und Essigsäure.

10 g fein zerriebene *o*-Nitrozimtsäure werden in einer Lösung von 11 g Natriumacetat, 35 g Eisessig und 45 g Wasser suspendiert und durch einen Rührer in ständiger Bewegung gehalten. Es werden allmählich 10 g Zinkstaub eingetragen und die Temperatur auf 40—45° gehalten. Nach etwa 2 Stunden wird noch kurze Zeit auf 55° erhitzt. Die Säure ist jetzt bis auf Spuren in Lösung gegangen, die Flüssigkeit hat sich orange gefärbt und Krystalle der Azoxyverbindung abgeschieden. Aus dem Filtrat wird durch Versetzen mit Salzsäure und Einengen noch etwas Azoxysäure, in unreinem Zustande, gewonnen. Die Amino-zimtsäure wird durch rauchende Salzsäure oder Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung isoliert und durch Umlösen aus Wasser und rauchender Säure gereinigt. Die mit Natriumacetat gewonnene freie Amidosäure wird aus Wasser und dann aus Toluol krystallisiert und zeigt den Schmp. 158° der Literaturangaben.

#### *o*-Acetamido-zimtsäure.

Die salzsaure Amidosäure wird in der 15-fachen Menge Wasser gelöst; auf Zugabe von 2 Teilen Essigsäureanhydrid scheidet sich die Verbindung bald ab. Sie läßt sich auch aus der ursprünglichen Reduktionsflüssigkeit direkt gewinnen und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, sternförmig vereinigten, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 248—249° (unter Aufschäumen) erhalten. Sie ist meist schwer löslich, etwas leichter in Essigester, Aceton und heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung fluoresciert schwach.

0.1451 g Sbst.: 0.3421 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O. — 0.1742 g Sbst.: 10.2 ccm N (15.5°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 64.36, H 5.40, N 6.83.  
Gef. » 64.30, » 5.72, » 6.88.

#### *o*-Acetamino-zimtsäuremethylester.

Die Verbindung wird leicht durch Schütteln der Säure in Sodalösung mit Dimethylsulfat erhalten und krystallisiert aus Benzol und Ligroin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 137°; sie ist im allgemeinen leicht löslich, schwer in Wasser und Ligroin.

0.1573 g Sbst.: 8.45 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N$ . Ber. N 6.39. Gef. N 6.23.

Die Substanz ist identisch mit der von Friedländer und A. Weinberg<sup>1)</sup> aus *o*-Aminozimtsäureester dargestellten Acetylverbindung.

Bis-*o*, *o*-diacetamino-zimtsäureanhydrid (Formel III).

5 g reine Acetaminozimtsäure wurden in 35 g Essigsäureanhydrid gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbe, harzige Masse, aus der sich beim Verrühren mit Alkohol das Anhydrid krystallinisch abscheidet. Rohausbeute 60 % der Theorie. Aus Alkohol oder Chloroform und Ligroin umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose, quadratische Blättchen; sie schmilzt bei 156—157° zu einer trüben, zähen Masse, die bei 158° leichtflüssig und klar wird. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin und Wasser. Gegen hydrolysierende Einflüsse ist das Anhydrid recht beständig; Wasser löst selbst nach mehrstündigem Kochen nur Spuren, Natronlauge wirkt erst bei Wassertemperatur leicht, Sodalösung schwieriger ein unter gleichzeitiger Abspaltung einer Acetylgruppe. Beim Ansäuern fällt *o*-Acetaminozimtsäure vom Schmp. 248—249° aus.

0.1232 g Sbst.: 0.2942 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1413 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{26}H_{21}O_7N_2$ . Ber. C 65.52, H 5.08, N 5.88.

Gef. » 65.13, » 5.13, » 6.12.

0.1469 g Sbst. in 19.7 g Benzol gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.041°, 0.2380 g von 0.081°.

Mol.-Gew. Ber. 476. Gef. 473, 486.

*o*-Diacetamino-zimtsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH.COOH} \\ \text{N(CO.CH}_3\text{)}_2 \end{matrix}$ .

Das Anhydrid wird mit der zwanzigfachen Menge Natriumacetatlösung und etwas Eisessig gekocht, bis völlige Lösung erfolgt ist. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert, wenig Salzsäure zugefügt und nochmals extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand vom Äther im Vakuum neben Alkali entsäuert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhält man kurze Prismen mit schwach gelbem Schimmer vom Schmp. 158°.

0.1506 g Sbst.: 0.3493 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1465 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 730 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte **15**, 1422 [1882].

$C_{13}H_{13}O_4N$ . Ber. C 63.13, H 5.30, N 5.67.

Gef. » 63.26, » 5.57, » 5.73.

Die Säure ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Natronlauge spaltet schon in der Kälte auch bei starker Verdünnung fast quantitativ eine Acetylgruppe ab, Soda wirkt erst bei höherer Temperatur schnell ein. Dieses Verhalten ergibt sich aus folgenden Titrationen.

0.1508 g Subst. wurde in Wasser und einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst und nach einigen Stunden zurücktitriert.

Ber. für Monoacetsäure + Essigsäure 12.2 ccm. Gef. 11.69 ccm.

0.1169 g Subst. in  $\frac{1}{5}$ -Soda gelöst, sofort zweimal zurücktitriert (Indicator Methylorange, Umschlag unscharf.)

Ber. 2.37 ccm. Gef. 2.0, 2.6 ccm.

Behandelt man die Säure mit Sodalösung und Dimethylsulfat, so erhält man den Ester der Monoacetsäure.

#### *o*-Azoxy-zimtsaures Natrium.

Die rohe Azoxysäure wird zweimal aus wenig kalt gesättigter Sodalösung bei Wasserbad-Temperatur umkrystallisiert. Je nachdem die Abscheidung schnell oder langsam vor sich geht, erhält man das Salz in dünnen, orangefarbenen, unregelmäßig sechseitigen Blättchen oder in derben, granatroten, blättrig-spießigen Aggregaten. Es enthielt 14 Moleküle Krystallwasser, die im Vakuum über Schwefelsäure vollständig entwichen. Die wasserfreie Verbindung ist hygroskopisch, während die krystallwasserhaltige allmählich an trockner Luft verwittert.

0.2492 g Subst. verloren 0.099 g  $H_2O$ . — 0.1458 g Subst.: 0.3014 g  $CO_2$ . — 0.1623 g Subst.: 10.4 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1744 g Subst.: 0.0635 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{18}H_{13}O_5N_2Na_2 + 14H_2O$ . Ber.  $H_2O$  39.75. Gef.  $H_2O$  39.72.

$C_{18}H_{12}O_5N_2Na_2$ . Ber. C 56.52, H 3.16, N 7.33, Na 12.06.

Gef. » 56.38, — » 7.45, » 11.81.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und überschüssiger, kalter Sodalösung. Die wasserhaltige Form schmilzt bei 86° im Krystallwasser, gibt dieses gegen 165° unter Aufschäumen ab und schwärzt sich dann, ohne wieder zu schmelzen, gegen 200°. Die wasserfreie Substanz ist etwas heller gefärbt und schmilzt nicht.

#### *o,o*-Azoxy-zimtsäure.

Die aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzte Säure ist außerordentlich schwer löslich und infolgedessen umkrystallisiert in ausreichenden Mengen nur schwer erhältlich. Am besten krystallisiert sie aus sehr viel Eisessig oder auch Amylalkohol und bildet dann mikroskopisch feine, zu Büscheln vereinigte Prismen von intensiv

orangegelber Farbe. Der Schmelzpunkt ist 218° unter Zersetzung, kurz vorher erfolgt Dunkelfärbung.

*o,o*-Azoxy-zimtsäuredimethylester.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und trockenem Äther, verrührt mit wenig Äther und läßt Jodmethyl einen Tag lang einwirken. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit wird der Rückstand mit Amylalkohol auf dem Wasserbad digeriert und vom Jodsilber abfiltriert. Beim Abkühlen scheidet sich der Ester in feinen, flachen Nadeln, welche Orangefärbung und Goldglanz zeigen, ab. Er schmilzt nach vorherigem Sintern bei 186° zu einer tiefroten Flüssigkeit.

*Reduktion der o-Nitrophenyl-dibrom-propionsäure (W. T.).*

Zum Unterschied von der *o*-Nitrozimtsäure reagiert ihr Bromierungsprodukt äußerst energisch gegen Reduktionsmittel. In essigsaurer Lösung wird es schon bei 0° vollständig verändert. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch die nur locker gebundenen Bromatome bewirkt; so hat Liebermann<sup>1)</sup> auch beim Zimtsäuredibromid beobachtet, daß in alkoholischer Lösung durch Zinkfeile leicht Zimtsäure regeneriert wird. Bei der bromierten Nitrosäure erleichtert die durch die Loslösung der Bromatome hervorgerufene Reaktionsschwung den Angriff des Wasserstoffs. Die *o*-Nitrophenyl-dibrompropionsäure wurde nach Baeyer<sup>2)</sup> durch Eintragen von *o*-Nitrozimtsäure in flüssiges Brom dargestellt. Beim Verarbeiten von Mengen nicht über 10 g erhält man 85 % der Theorie.

10 g Säure wurden in 50 g Eisessig in der Wärme gelöst, 10 g Wasser zugegeben und in Eis gekühlt. Dann werden 10 g Zinkstaub langsam eingerührt und 40 g Wasser nach Eintritt der Reaktion allmählich zugefügt. Es tritt Gelbfärbung auf und Abscheidung geringer Mengen von *o*-Azoxy-zimtsäure. Nach einstündiger Einwirkung wird die Masse in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, wobei ca. 80 % der Theorie an *o*-Amido-zimtsäure erhalten werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 2242 [1895].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **13**, 2257 [1880].