

fremden. Wir haben bis jetzt nur die Fraction 290—310° (3 g) etwas untersucht. In eine Kältemischung gesetzt wurde sie ganz dickflüssig, aber nicht fest. Eine orientirende Analyse ergab auf die Formel $C_{13}H_{15}N$ stimmende Zahlen. Die schwefelsauren und salzsauren Lösungen fluoresciren beim Verdünnen mit Wasser schön blau. Das Pikrat und Platinat fallen sehr leicht harzig aus; beim langsamen Verdunsten der Lösungen erhält man jedoch krystallinische Salze, die noch zu analysiren sind.

Wir wollten diese Versuche, obwohl sie unvollständig sind, dennoch mittheilen, weil die Beschaffung neuen Materials noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird. Wir versagen es uns daher auch, über die Bildung der Basen aus ihren Componenten irgend welche Ansicht auszusprechen, obwohl dieselbe nahe liegend wäre, wenn die Basen, was wir aber noch nicht wissen, dem gewöhnlichen Chinolin angehören. Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass auf Grund der vorliegenden Resultate eine genaue vergleichende Untersuchung des Chinaldins von Doebner und v. Miller mit dem von G. Schultz¹⁾ der mittelst Chlorzinkschmelze gewonnenen nothwendig geworden und auch bereits in Angriff genommen worden ist.

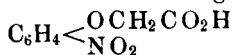
München. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.

411. L. Duparc: Ueber Reduction der Orthonitrophenylglycolsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die Mittheilung von Ossian Aschan in diesen Berichten (S. 1523) veranlasst mich die Resultate einer angefangenen Arbeit hier anzuführen, über die ich schon kurz in den Archives des Sciences physiques et naturelles (1887, 340) berichtet habe.

P. Fritzsche²⁾ hat bekanntlich die aus Orthonitrophenol und Monochloressigsäure entstehende Verbindung

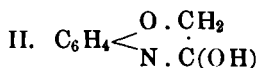
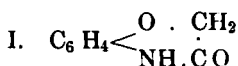


reducirt und hierbei ein Condensationsproduct $C_8H_7NO_2$ erhalten,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2600.

²⁾ Ich habe die *o*-Nitrophenylglycolsäure nach Fritzsche's Angaben dargestellt; es aber zweckmässig gefunden, noch etwas mehr Monochloressigsäure anzuwenden (2¹/₂—3 Mol. Chloressigsäure auf 1 Mol. Nitrophenol). Es wurden so 70—75 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

welches er als Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid bezeichnet und als dem Oxindol analog zusammengesetzt auffasst. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich nun die Untersuchung dieser Verbindung aufgenommen und zwar wesentlich um zu entscheiden, ob sie eine der beiden folgenden Formeln entspricht:



Erstere Formel nimmt nun Aschan für die Verbindung an, welche er aus dem Condensationsproduct von Chloracetylchlorid und *o*-Amidophenol durch Behandeln mit Kalihydrat erhalten hat. Nach der von Aschan gemachten Schmelzpunktsangabe (169°) hätte er aber einen mit der Fritzsche'schen Verbindung isomeren Körper erhalten. In Uebereinstimmung mit Fritzsche habe ich den Schmelzpunkt des Reductionsproducts aus *o*-Nitrophenylglycolsäure bei 144° gefunden. Um zwischen den beiden oben gegebenen Formeln entscheiden zu können, habe ich Essigsäureanhydrid auf das Reductionsproduct einwirken lassen, aber selbst beim Erwärmen auf 180° im zugeschmolzener Röhre trat keine Reaction ein. Ebenso wenig konnte ich eine Nitroso- oder ein Methylderivat erhalten. Es lässt sich daher noch nicht zwischen obigen beiden Formeln entscheiden.

Versuche, in der Anhydro-Orthonitrophenylglycolsäure²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak in ähnlicher Weise das eine Sauerstoffatom durch Imid zu ersetzen wie in der Chelidonsäure oder der Cumalinsäure, haben kein Resultat gegeben.

Dagegen lässt sich beim Erhitzen mit Zinkstaub ein Atom Sauerstoff eliminiren. Leider ist die Ausbeute ausserordentlich gering; aus 50 g der Anhydroverbindung wurden nur etwa 1 g eines öligen Destillats erhalten, das wesentlich aus basischen Verbindungen und etwas Benzol besteht. Der Analyse nach entspricht das Hauptproduct einer Base, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$, der noch etwas Anilin beigemischt ist.

Das einmal destillirte Oel lieferte die Analyse I, das nochmals rectificirte die Werthe II.

Der Siedepunkt lag gegen 200° (uncorr.)

	I.	II.
C	73.88	72.12 pCt.
H	6.12	6.76 „
N	11.72	— „

¹⁾ Dieser Name ist schon in Beilstein's Lehrbuch für die von Fritzsche erhaltene Verbindung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_1$ angewandt.

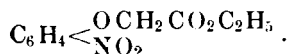
Der Formel C_8H_9NO entspricht:

C	71.1	pCt.
H	6.66	»
N	10.37	»

Versuche, dieses Product auf andere Weise in reichlicherer Menge zu erhalten, waren bisher resultatlos.

Reduction des *o*-nitrophenylglycolsäuren Aethyls.

Um weitere Gesichtspunkte zu finden, welche die Entscheidung der oben aufgestellten Frage herbeiführen können, habe ich die Reduction des Aethyläthers der Nitrophenylglycolsäure versucht. Derselbe lässt sich leicht durch Behandeln der in Alkohol gelösten Säure mit Salzsäuregas bei Wasserbadtemperatur erhalten. Er ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 49° schmelzen¹⁾. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Gefunden	Berechnet	
C	53.33	53.19	53.06 pCt.
H	4.88	4.98	4.84 »
N	6.22	6.47	— »

Der Aether wurde mit überschüssigem Zinn und Salzsäure mässig erwärmt bis die Reaction anging. Die Reduction schreitet denn voran, ohne dass weiteres Erhitzen nöthig ist und der Aether geht nach und nach in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser kein Zinn enthält. Durch Auflösen in Alkohol und Füllen mit Wasser wurde er gereinigt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er lange farblose Nadeln, die bei 195° schmelzen. Er lässt sich unzersetzt sublimiren und bildet so dem Phtalsäureanhydrid ähnliche Nadeln. Er löst sich in Säuren und Alkalien ohne Salze zu bilden. Der Analyse nach hat diese Verbindung die Zusammensetzung $C_8H_6ClO_2N$.

	Berechnet	Gefunden	
C	52.45	52.66	52.90 pCt.
H	3.27	3.30	3.39 »
Cl	19.12	19.00	— »
N	7.65	7.44	— »

¹⁾ Der Methyläther der *o*-Nitrophenylglycolsäure schmilzt bei 58° .

Sie entspricht also der von Fritzsche erhaltenen Anhydroverbindung, in der ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Bei der Reduction und Condensation des Aethers ist also das Aethyl eliminirt worden, zugleich ist an Stelle eines Wasserstoffs Chlor eingetreten. Ich beabsichtige diese Verbindung weiter zu untersuchen.

Genf. Universitätslaboratorium.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juni 1887, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
