

hat, zu Speculationen über Constitutionsfragen verwerthen, so wird man wohl in der Annahme bestärkt werden, dass der Acetessigester in wässriger Lösung, wenigstens soweit er elektrolytisch dissociirt ist, nach der Enolform $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ constituirt ist.

Die Untersuchung des Acetessigesters wird fortgesetzt und ist auch bereits auf verwandte Verbindungen ausgedehnt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

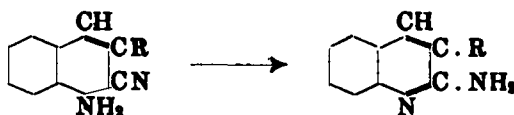
502. R. Pschorr und O. Wolfes:

Umlagerungen von *o*-Amino- und *o*-Nitro-Zimmtsäurenitrilen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgelesen in der Sitzung vom 13. November von Hrn. R. Pschorr.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns¹⁾ über eine Umlagerung von α -Phenyl-*o*-Aminozimmtsäurenitrilen in α -Amino- β -Phenylchinoline:



Diese Chinolinbildung erfolgte in alkalischer Lösung, somit wurde angenommen, dass die Umlagerung dem Einfluss des angewandten Natriumalkoholats zuzuschreiben sei. Unsere weiteren Versuche ergaben jedoch, dass eine derartige Umwandlung auch in saurer Lösung erfolgt.

Versucht man α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, so enthält die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung nicht das salzsaure Salz des zu erwartenden Aminonitrils, sondern das Hydrochlorat des α -Amino- β -Phenylchinolins. Es ergibt sich dies aus der Art der Einwirkung von salpetriger Säure. Diese reagirt nicht, wie bei der Existenz eines Aminozimmtsäurenitrils zu erwarten wäre, in der Kälte unter Bildung der Diazoverbindung, sondern es findet hier erst in der Wärme eine Einwirkung statt, welche direct zum Phenylcarbostyryl führt.

Mit dem gleichen Erfolg wurden diese Versuche auch ausgeführt bei *o*-Nitrozimmtsäurenitrilen, bei welchen in die α -Stellung die *p*-Nitro- und *p*-Methoxy-Phenylgruppe eingeführt worden waren.

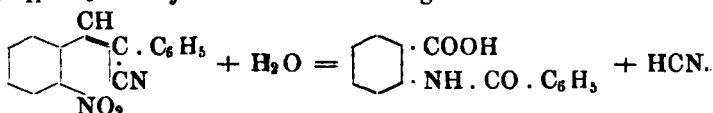
¹⁾ Diese Berichte 31, 1289.

Zum Vergleich wurden die entsprechenden Carbostyrile auch aus den Aminozimmtsäuren dargestellt. Hierbei bedienten wir uns eines abgeänderten Verfahrens, indem wir an Stelle der bisher üblichen 50-procentigen Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel Essigsäureanhydrid benutzten, dem eine Spur concentrirter Schwefelsäure zugesetzt war. Diese Methode liefert das Carbostyryl in fast reiner Form und mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Der Versuch, α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril zu verseifen, zeigte, wie sehr diese Atomgruppierung auch in anderer Weise zu Umlagerungen befähigt ist:

Von Säuren wird das Nitril auch in der Wärme nicht verändert, dagegen tritt auf Zusatz von verdünnter Kalilauge zur alkoholischen Lösung nach gelindem Erwärmen eine stürmische Reaction ein. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweicht Blausäure und in der Flüssigkeit wird ein krystallinischer Körper gefällt, welcher die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ besitzt. Er unterscheidet sich demnach von der zu erwartenden α -Phenyl-*o*-Nitrozimmtsäure, welcher die Formel $C_{15}H_{11}NO_3$ zukommt, durch einen Mindergehalt von Kohlenoxyd.

Das Product erwies sich als eine Säure, in welcher jedoch die Nitrogruppe nicht mehr vorhanden sein konnte, da Reductionsmittel ohne Einwirkung blieben. Durch Erhitzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure trat eine Spaltung in Kohlensäure, Benzoësäure und Anilin ein. Dies führte zu der Vermuthung, dass in dem Körper $C_{11}H_{11}NO_3$ Benzoylanthranilsäure vorliege:



Diese Ansicht wurde bestätigt durch einen Vergleich der beiden Säuren sowie ihrer Ester. Ebenso wurde aus (α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-Nitrozimmtsäurenitril die Anisylanthranilsäure erhalten.

Zwischenproducte liessen sich bei diesen Reactionen nicht darstellen, sodass wir einen Anhalt über den Verlauf der Umlagerung nicht gewinnen konnten.

Experimentelles.

1. Bildung von Aminoquinolinen.

(α) *p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril,
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{CN}$.

Nach der V. Meyer'schen Condensationsmethode¹⁾ werden 14.5 g *p*-Methoxybenzylcyanid und 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm kaltem absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 60 ccm einer

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 124.

10-procentigen Natriumäthylatlösung unter Rühren vorsichtig erwärmt, bis unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit die Ausscheidung gelber Krystalle beginnt. Hierbei ist durch Kühlen eine Erwärmung der Masse über 70° zu vermeiden. Sobald die Lösung zu einem Krystallbrei erstarrt ist, vollendet man die Ausscheidung durch Zusatz von 80 ccm Wasser und filtrirt. Durch Waschen mit kaltem Alkohol erhält man den Niederschlag nahezu rein. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol oder Alkohol bildet das Product feine, verfilzte, gelbe Nadeln, welche bei 162° (corr.) schmelzen.

0.2174 g Sbst.: 0.5468 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

0.1597 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 760 mm).

C₁₆H₁₃N₂O₃. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00.

Gef. » 68.60, » 4.31, » 10.13.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Verbindung unzersetzt. Sie löst sich in etwa 260 Theilen siedendem Alkohol und in ca. 120 Theilen siedendem Toluol, etwas schwerer in Chloroform und Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. In Ligroin und Wasser ist dieselbe nur spurenweise löslich.

(α)-Amino-(β)-p-methoxyphenylchinolin,

C₉H₇N(NH₂)(C₆H₄.OCH₃).

Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, durch Reduction des soeben beschriebenen nitrirten Nitrils zu der entsprechenden Aminoverbindung zu gelangen, es tritt vielmehr gleichzeitig mit der Reduction eine Umlagerung in Aminochinolin ein.

2.8 g Nitril und 6 g Zinn werden mit 150 ccm Alkohol übergossen und durch allmähliche Zugabe von 50 ccm rauchender Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad und Umschütteln reducirt. Der Alkohol wird sodann verdampft und die mit Wasser verdünnte Lösung in der Wärme durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das aus der filtrirten salzsauren Lösung durch Alkalien gefällte Aminochinolin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 151—152° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 75 pCt. der Theorie.

0.2086 g Sbst.: 0.5855 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

0.1118 g Sbst.: 11.3 ccm N (26°, 758 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. Ber. C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 76.55, » 5.63, » 11.18.

0.2477 g Hydrochlorat lieferten 0.1233 g AgCl.

C₁₆H₁₄N₂O.HCl. Ber. Cl 12.39. Gef. Cl 12.31.

In der Hitze besitzt die Base einen für die Aminochinoline charakteristischen, stechenden Geruch. Sie löst sich in etwa 35 Theilen siedendem Alkohol, etwas leichter in Nitrobenzol und Toluol, schwerer in Aceton, Chloroform und Aether. In Ligroin und Wasser ist sie nur in sehr geringer Menge löslich.

Das Nitrat (Schmp. 207° [corr.]), Hydrochlorat (Schmp. 226°) und besonders das Sulfat (Schmp. 228°) sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren in dünnen Nadeln. Das Chloroplatinat besteht aus verzweigten, in Wasser sehr schwer löslichen gelben Nadeln, die sich bei 240° (corr.), zersetzen, das Pikrat aus feinen, gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 256° (corr.).

(β)-*p*-Methoxyphenyl-(α)-carbostyryl, $C_9H_5N(OH)(C_6H_4.OCH_3)$.

In der Kälte wird das Aminochinolin durch salpetrige Säure kaum angegriffen, auch in der Hitze bleiben seine schwer löslichen Salze mit Mineralsäuren theilweise unverändert. Löst man aber die Base in kalter Essigsäure, versetzt mit überschüssigem Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich das Carbostyryl krystallinisch ab. Dasselbe wird durch Wasserzusatz vollständig gefällt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält feine farblose Nadeln, die bei 259° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 75 pCt. der Theorie.

0.1707 g Subst.: 0.4776 g CO_2 , 0.0798 g H_2O .

0.2267 g Subst.: 11 ccm N (24° , 759 mm).

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.

Gef. » 76.31, » 5.19, » 5.45.

Das Carbostyryl löst sich schwer in rauchender Salzsäure oder in verdünnter Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure gefällt. Die Löslichkeit in heissem Alkohol beträgt etwa 1 zu 110. In Nitrobenzol, Eisessig, Toluol, Aceton löst es sich leichter, in Aether schwerer.

Dass dem beschriebenen Körper die Formel eines Carbostyryls zukommt, ergibt sich ferner auch daraus, dass die gleiche Substanz auch aus (α)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimmtsäure durch Wasserentziehung erhalten wurde. Dabei zeigte sich, dass die Anhydrisirung anstatt durch Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure weit besser gelingt, wenn die Aminozimmtsäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt wird. Die Ausbeute an nahezu reinem Product ist fast quantitativ. Das Carbostyryl schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 260° (corr.).

(α)-Amino-(β)-phenylchinolin, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_5)$.

Das schon von Frost¹⁾ dargestellte (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril liefert durch Reduction ebenfalls Aminochinolin. Dieses schmilzt bei 155° , sein Pikrat bei 234° (corr.).

0.1440 g Subst.: 15.6 ccm N (18° , 761 mm).

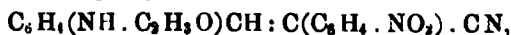
$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.53.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 160.

Der Körper ist also identisch mit dem von Pschorr¹⁾ bereits dargestellten (α)-Amino-(β)-phenylchinolin.

(α)-Amino-(β)-*p*-nitrophenylchinolin, $C_9H_5N(NH_2)(C_6H_4.NO_2)$.

Das (α)-*p*-Nitrophenyl-*o*-acetaminozimmtsäurenitril



welches Pschorr durch Alkali stufenweise in das entsprechende acetylierte und schliesslich in freies Aminoquinolin überführte, zeigte sich gegen Salzsäure allein beständig, dagegen wurde beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 100° die Acetylgruppe als Essigester abgespalten und das Nitril quantitativ in (β)-*p*-Nitrophenyl-(α)-aminochinolin umgelagert. Der Schmelzpunkt der Base wurde, wie verlangt, bei 258° (corr.), der ihres Pikrates bei 279° (corr.) gefunden.

0.1444 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.77.

2. Umlagerung in Benzoyl- und Anisyl-Anthranilsäure.

Benzoylanthranilsäure, $C_6H_4(COOH)(NH.COC_6H_5)$.

Die Umlagerung von (α)-Phenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril in Benzoylanthranilsäure geschieht in folgender Weise:

Man erwärmt 10 g Nitril mit 50 ccm Alkohol und einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 10 g Wasser vorsichtig, bis Reaction eintritt, und beugt einer zu starken Erwärmung durch Kühlen vor. Nach erfolgter Lösung des Nitrils wird die Flüssigkeit mit 300 ccm Wasser versetzt und nach dem Verdunsten des Alkohols von etwa unverändert gebliebenem Nitril abfiltrirt.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung entweicht Blausäure, während in der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Man saugt das gefällte Reactionsproduct ab und reinigt es durch Lösen in Kaliumbicarbonat und Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Benzoylanthranilsäure krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, welche bei 181° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75–80 pCt. der berechneten Menge.

0.1722 g Sbst.: 0.4390 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

0.2089 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}NO_3$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.53, » 4.88, » 5.92.

Molekulargewichtsbestimmung:²⁾ 0.3269 g Sbst. bewirkten eine Siedepunkterhöhung um 0.16°.

Ber. M 231. Gef. M 241.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1293.

²⁾ Landaberger, diese Berichte 31, 470.

Bei der Destillation über Zinkstaub lieferte die Säure unter Anderem Anilin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Kohlensäure und sublimirt Benzoësäure.

Durch Erhitzen der Säure mit der dreifachen Menge 25-procentiger Schwefelsäure auf 160° findet eine Zerlegung der Substanz in Kohlensäure, Anilin und Benzoësäure statt. Durch Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung wird ein Monomethylester gebildet, der aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 101.5° krystallisirt. Derselbe liefert durch Verseifung leicht wieder die ursprüngliche Säure.

0.1857 g Sbst.: 0.4797 g CO₂, 0.0856 g H₂O.

0.1961 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 749 mm.)

C₁₅H₁₃NO₃. Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.50.

Gef. » 70.45, » 5.12, » 5.57.

Die Eigenschaften des beschriebenen Productes stimmen genau überein mit denjenigen der Benzoylanthranilsäure, welche sich leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure gewinnen lässt. Die Benzoylanthranilsäure bildet beim Erhitzen mit Kalilauge und Jodmethyl ebenfalls den bei 101.5° schmelzenden Monomethylester.

0.1729 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0803 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO₃. Ber. C 70.59, H 5.09.

Gef. » 70.68, » 5.17.

Anisylanthranilsäure, C₆H₄(COOH)(NH.CO.C₆H₄.OCH₃).

Ganz analog der eben beschriebenen Reaction erhält man aus (*α*)-*p*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimmtsäurenitril durch alkoholisches Kali die Anisylanthranilsäure, welche aus Alkohol in Spiessen krystallisirt, die bei 232° (corr.) schmelzen.

0.1902 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0819 g H₂O.

0.2108 g Sbst.: 9.35 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₅H₁₃NO₄. Ber. C 66.42, H 4.80, N 5.17.

Gef. » 66.33, » 4.78, » 5.04.

Zum Vergleich wurde dieselbe Säure auch aus Anisylchlorid und Anthranilsäure unter folgenden Bedingungen dargestellt.

Zur Lösung von 3 g Anthranilsäure in 50 ccm Wasser und der berechneten Menge Natronlauge werden bei einer Temperatur von 30° unter Schütteln 10 ccm Anisylchlorid allmählich zugesetzt, wobei man eine Ausscheidung von Säure durch vorsichtigen Zusatz von Alkali vermeidet. Nach vollendeter Reaction fällt man mit Salzsäure, befreit den Niederschlag durch fünfmaliges Auskochen mit je 500 ccm Wasser von Anissäure und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 232° [corr.].

0.2142 g Sbst.: 0.5199 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

C₁₅H₁₃NO₄. Ber. C 66.42, H 4.80.

Gef. » 66.19, » 4.88.

Die Säure löst sich etwa in der zehnfachen Menge siedendem Alkohol, ähnlich in Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Aether. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Wasser und besonders in Ligroin fast unlöslich. Das Silber- und Kupfer-Salz bilden farblose, bezw. grüne, rechteckige Blättchen, das Bleisalz kurze Prismen. Das Baryumsalz, welches von den genannten Salzen am leichtesten löslich ist, krystallisirt in feinen Nadeln.

503. R. Pschorr und C. Sumăleanu: Ueber *o*-Nitrovanillin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 17. November; vorgetragen in der Sitzung am 18. November von Hrn. R. Pschorr.)

Von Nitroderivaten des Vanillins, C₆H₃(CHO)(OCH₃)(OH) [1 : 3 : 4], ist bisher nur eins, das 5-Nitro-Vanillin, bekannt. Dasselbe wurde von W. Vogl¹⁾ erhalten bei der Einwirkung von concentrirter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Vanillin. Eine Nitrirung des Vanillins durch Lösen der Substanz in concentrirter Salpetersäure gelingt nicht, da Vanillin hierbei, wie Tiemann gezeigt hat, zu Oxalsäure oxydirt wird. Wir konnten jedoch auf andere Weise zu neuen Nitroderivaten dieses Aldehyds gelangen, indem wir an Stelle des Vanillins die von Tiemann bereits dargestellten Derivate desselben, Acetvanillin²⁾ und Vanillinmethyläther³⁾, in Salpetersäure lösten und die Nitroproducte durch Ausfällen mit Wasser isolirten.

Um zunächst zu entscheiden, ob bei der Nitrirung der beiden genannten Vanillinderivate das gleiche Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt sei, wurde das Acetnitrovanillin verseift und das entstandene Nitrovanillin methylyrt. Der entstandene Nitrovanillinmethyläther erwies sich in seinen physikalischen Eigenschaften völlig verschieden von dem durch Nitrirung von Vanillinmethyläther gebildeten Product.

Vanillin zeigt hierin das gleiche Verhalten wie Vanillinsäure, C₆H₃(COOH)(OCH₃)(OH) [1 : 3 : 4]. Denn nach den Versuchen von Tiemann⁴⁾ wird auch Letztere durch Salpetersäure völlig oxydirt, während sich Acet- und Methyl-Vanillinsäure direct nitriren lassen.

¹⁾ Monatsh. 20, 383.

²⁾ Diese Berichte 11, 647.

³⁾ Diese Berichte 8, 1135.

⁴⁾ Diese Berichte 9, 945.