

252. D. Vorländer und E. Mumme: Oxydation von Arylamindiessigsäuren.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Arylamindiessigsäuren werden bei der Oxydation mit kalter alkalischer Permanganatlösung bis auf geringe Mengen krystallinischer Säuren zerstört. Gleichwohl haben wir die Untersuchung dieser Säuren durchgeführt, um zu ermitteln, welche Veränderung der Rest $N.CH_2$ bei der Oxydation der Arylamindiessigsäuren erleidet.

Darstellung der Anilinodiessigsäure¹⁾. — Man löst 42 g Chloressigsäure und 115 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser auf, fügt dann 45 g Phenylglycin hinzu und erwärmt gelinde, um das Glycin aufzulösen. Hierauf erhitzt man 2 Stunden zum Kochen oder besser 3—4 Stunden im siedenden Wasserbade und übersättigt die erkaltete Flüssigkeit mit ca. 25 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19), wobei das anfangs abgeschiedene Oel sich im Ueberschuss der Salzsäure auflöst. Beim Stehen krystallisirt Anilinodiessigsäure aus; erhalten ca. 45 g.

Die aus Wasser und wenig Alkohol umkrystallisirte Anilinodiessigsäure giebt in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung, nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag. Ebenso verhält sich *o*-Toluidinodiessigsäure. Die Verbindungen lassen sich glatt als zweibasische Säuren titriren, während Anilinodiessig-*o*-carbonsäure²⁾ (Anthranilodiessigsäure) mit Eisenchlorid keine Farbreaction zeigt und in wässriger Lösung als dreibasische Säure nicht titrirbar ist.

Die Diessigsäuren vereinigen sich in Abwesenheit von Wasser mit Chlorwasserstoff zu Additionsproducten. Zur Darstellung des Hydrochlorids der Anilinodiessigsäure leitet man in die Lösung von 5 g Säure in 40 ccm Aceton Chlorwasserstoff ein. Das Hydrochlorid fällt sogleich aus und ist nach dem Waschen mit Aceton und Aether luftbeständig; erhalten 4 g. Beim Uebergiessen mit Wasser zerfließt es und zerfällt dann in Salzsäure und Anilinodiessigsäure.

$C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Ber. HCl 14.9. Gef. HCl 14.6, 14.9.

Oxydation der Anilinodiessigsäure.

In die mit Soda neutralisirte, wässrige Lösung von 20 g Diessigsäure wurde bei Zimmertemperatur portionenweise pulverisirtes Kaliumpermanganat eingetragen. Die Farbe desselben verschwindet momentan,

¹⁾ Bischoff und Hausdörfer, diese Berichte 23, 1990 [1890].

²⁾ Vorländer und Mumme, diese Berichte 33, 3182 [1900]; Mumme, Diss. Halle, 1901.

und erst nach Zusatz der 3—3½-fachen, für 1 Mol.-Gew. Sauerstoff berechneten Menge Permanganat bleibt die rothviolette Farbe einige Zeit bestehen. Während der Oxydation tritt ein chinonartiger Geruch auf, es lässt sich jedoch kein Chinon mit Wasserdämpfen übertreiben. Aus der mit Essigsäure übersättigten Oxydationsflüssigkeit fällt mit Chlorcalcium ein Niederschlag (Calciumoxalat) aus. Nachdem das Mangandioxyd abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen war, wurde die Lösung neutralisirt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Beim Uebersättigen mit concentrirter Salzsäure entwickelt sich stürmisch Kohlensäure. Aether entzieht der sauren Flüssigkeit eine ölige Säure, welche beim Stehen im Exsiccator bald krystallisirt (0.5—1 g); löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Benzol. Die Säure lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren; kleine Nadeln; Schmp. 125°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.3, H 5.0, N 7.8.
Gef. » 60.7, » 5.3, » 8.1.

Die Substanz hat die Zusammensetzung des Formylphenylglycins¹⁾.

Oxydation von *o*-Toluidindiessigsäure.

Die Oxydation wurde in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Anilindiessigsäure. Formyl-*o*-tolylglycin krystallisirt aus heissem Wasser in strahlenförmig angeordneten, zugespitzten Säulen; Schmp. 113—114°.

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2.
Gef. » 62.6, » 6.1, » 7.6.

Aequiv.-Gew. Ber. 193. Gef. 187.

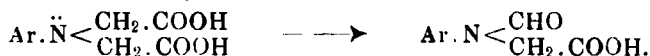
Darstellung der Formylglycine.

(Nach Versuchen von A. T. de Mouilpied.)

Die Arylglycine werden mit der Hälfte ihres Gewichtes wasserfreier Ameisensäure etwa 5 Stunden im Salzbad erhitzt. Man giesst die Mischung in Wasser und wäscht die ausgeschiedenen Formylverbindungen mit verdünnter Salzsäure. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie; Schmp. des Formylphenylglycins 125°, des Formyl-*o*-tolylglycins 115° (nach dem Umkrystallisiren aus Wasser). Die Verbindungen sind beständig gegen kalte alkalische Permanganatlösung. Beim Schmelzen mit Aetzkali geben sie eine geringe Menge Indigo. Sie sind identisch mit den bei der Oxydation erhaltenen Säuren.

¹⁾ Paal und Otten, diese Berichte 23, 2592 [1890].

Unsere Untersuchung ergibt demnach, dass Anilin- und *o*-Toluidin-Diessigsäure durch alkalische Permanganatlösung zu einem kleinen Theil in Formylarylglycine verwandelt werden:



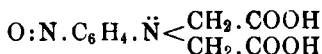
253. D. Vorländer und R. von Schilling.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidindiessigsäure.

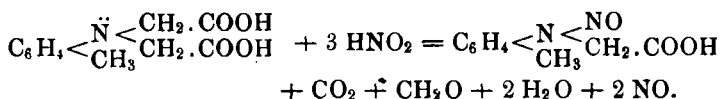
[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während aus Anilinodiessigsäure bei der Einwirkung von salpetriger Säure *p*-Nitrosoanilinodiessigsäure¹⁾



entsteht, wird *o*-Toluidinodiessigsäure in eigenartiger Weise zersetzt zu Nitroso-*o*-tolylglycin, Kohlendioxyd und Formaldehyd, wahrscheinlich nach der Gleichung



Formaldehyd ist als Oxydationsproduct des Dimethylanilins wohl bekannt²⁾. Wir beobachteten auch bei der Nitrosirung des Dimethylanilins und bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-*o*-toluidin in kleiner Menge Formaldehyd. In den Arylaminessigsäuren, Anilinodiessigsäure, *o*-Toluidinodiessigsäure, Aethyl-*o*-tolylglycin ist die Zersetzbarkeit der Gruppe $\ddot{\text{N}}.\text{CH}_2.\text{CO}$ durch die vereinte Wirkung des ungesättigten Stickstoffes und des Carbonyls so sehr gesteigert, dass die Abspaltung des Aldehyds zur Hauptreaction werden kann.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Nitrosirung aus $\ddot{\text{N}}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ nicht Glyoxylsäure oder deren Umwandlungsproducte hervorgehen. Wir haben vergebens Glyoxylsäure und Oxalsäure gesucht; auch ist es unwahrscheinlich, dass Glyoxylsäure gebildet und dann durch salpetrige Säure zerstört wurde, da Glyoxylsäure und salpetrige Säure unter den gleichen Bedingungen nicht mit einander reagiren.

¹⁾ E. Mumme, Diss. Halle 1901.

²⁾ vergl. die Abhandlung über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.