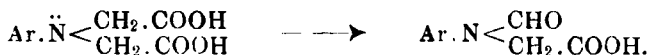


Unsere Untersuchung ergibt demnach, dass Anilin- und *o*-Toluidin-Diessigsäure durch alkalische Permanganatlösung zu einem kleinen Theil in Formylarylglycine verwandelt werden:



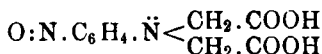
253. D. Vorländer und R. von Schilling.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Toluidindiessigsäure.

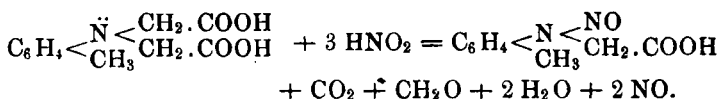
[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(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.

Salpetrige Säure und *o*-Toluidindiessigsäure.

Eine Lösung von 11.2 g Toluidindiessigsäure, 12 g Natriumnitrit und 20 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser lässt man unter Eiskühlung in eine Mischung von 35 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 150 ccm Wasser eintropfen. Es entsteht sogleich unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure eine braunrothe Lösung, und, nachdem etwa die Hälfte der Diessigsäure eingetragen ist, scheidet sich Nitroso-*o*-tolylglycin als zähflüssiges, bräunliches Oel ab. Nach beendeter Nitrosirung lässt man das Reaktionsgemisch unter Kühlung $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, sättigt mit Kochsalz und trennt die Flüssigkeit vom Nitrosotolylglycin.

Das Nitrosoglycin wurde zur Identificirung mit 20 g Krystallsoda in 150 ccm Wasser aufgelöst, filtrirt, und durch Oxydation mit 36 g Kaliumpermanganat bei 80° in Nitrosophenylglycin-*o*-carbonsäure übergeführt; erhalten durch Reduction mit schwefliger Säure 3.8 g Phenylglyciucarbonsäure.

Die bei der Nitrosirung erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde durch Luftfeinblasen von Stickoxyden befreit und zu den folgenden Versuchen verwendet:

Prüfung auf Oxalsäure mit Natriumacetat und Chlorcalcium.

Prüfung auf Glyoxylsäure: die mit Natriumacetat versetzte Lösung giebt mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, aus welchem sich mit Sodälösung keine Phenylhydrazonglyoxylsäure¹⁾ ausziehen lässt.

Nachweis von Formaldehyd: die mit Soda fast neutralisirte Flüssigkeit wird mit Dimethylhydroresorcinlösung vermischt; nach kurzem Stehen bildet sich ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von Methylenbisdimethylhydroresorcin²⁾; Schmp. 189° (nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist). 0.2 g der Formaldehydverbindung geben beim Erhitzen mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade das bei 170° schmelzende Anhydrid²⁾.

Salpetrige Säure und Glyoxylsäure.

Eine Lösung von 1.5 g glyoxylsaurem Baryum in 15 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.075) und 5 ccm Wasser wurde unter Eiskühlung mit 0.7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser vermischt. Nachdem die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde im Eis gestanden hatte, wurde Luft durchgeleitet, bis die Lösung aus Jodkalium kein Jod mehr ausschied, und dann eine wässrig-alkoholische Dimethylhydroresorcinlösung zugesetzt. Nach einigen Minuten bildet sich eine Trübung, und alsbald

¹⁾ Elbers, Ann. d. Chem. 227, 353 [1885].

²⁾ Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 316 [1897]; 309, 370 und 372 [1900]. Mit Ketonen und Ketonsäuren reagirt Dimethylhydroresorcin nicht.

ist die ganze Flüssigkeit von Nadelbüscheln erfüllt. Der Niederschlag besteht aus der Glyoxylsäureverbindung des Dimethylhydroresorcins, $(C_8H_{11}O_2)_2CH.CO_2H$, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Weingeist bei $210-212^\circ$ unter Wasserverlust schmilzt, dann erstarrt und wieder gegen 230° sich verflüssigt; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun¹⁾.

$C_{18}H_{24}O_6$. Ber. C 64.3, H 7.1.

Gef. » 63.8, » 7.2.

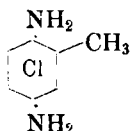
Glyoxylsäure verwandelt sich demnach unter den bei der Nitrosierung eingehaltenen Bedingungen nicht in Formaldehyd.

254. D. Vorländer und M. Schrödter: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Nitroso-*o*-tolylglycin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

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

Sättigt man eine Alkohol-, Aether- oder Eisessig-Lösung von Nitroso-*o*-tolylglycin in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoffgas, so bildet sich nach kurzem Stehen ein krystallinischer Niederschlag, welcher in der Hauptmenge aus dem salzsauren Salz einer in Alkali unlöslichen Base besteht. Diese ist chlorhaltig, hat den Charakter eines *p*-Diamins und liefert bei der Oxydation ein bei 102° schmelzendes Chlortoluchinon (Hydrochinon: Schmp. $175-176^\circ$). Demnach ist die Base ein Monochlorsubstitutionsproduct des Tolylendiamins,



die Stellung des Chloratoms muss einstweilen unbestimmt bleiben. Chinon und Hydrochinon sind wahrscheinlich identisch mit den Verbindungen, welche Schuiter²⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf Toluchinon erhielt: Chlortoluchinon Schmp. 105° ; Chlortoluhydrochinon Schmp. gegen 175° .

Wie beim Nitrosophenylglycin³⁾ wird auch beim Nitroso-*o*-tolylglycin die stickstoffhaltige Seitenkette $N.CH_2.CO_2H$ ganz zersplittert.

¹⁾ Die Verbindung ist zum Nachweis von Glyoxylsäure geeignet: vergl. auch Doebner und Gärtner, Ann. d. Chem. 315, 8 [1901].

²⁾ Diese Berichte 20, 2285 [1887].

³⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 2476 [1887] u. 32, 247 [1899].