

Menisken einer in diese Röhre gegebenen Flüssigkeit kann man leicht und sicher gleichbezeichnete Theilstriche der beiden Röhren in die Horizontale bringen und durch Ablassen der Kalilauge aus dem Hahn der Regulirungsröhre bis zu gleichen Theilstrichen der Röhren eine sichere Ablesung des Gasvolums vornehmen.

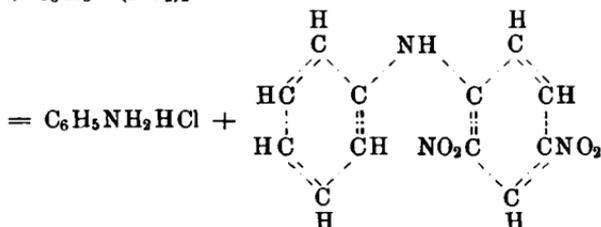
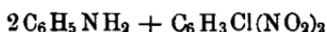
Aachen, den 22. Mai 1885.

295. Friedrich Jourdan: Neue Synthesen von Derivaten des Hydroacridins und Acridins.

[Mittheilung aus dem Privatlaboratorium des Verfassers in Mainz.]

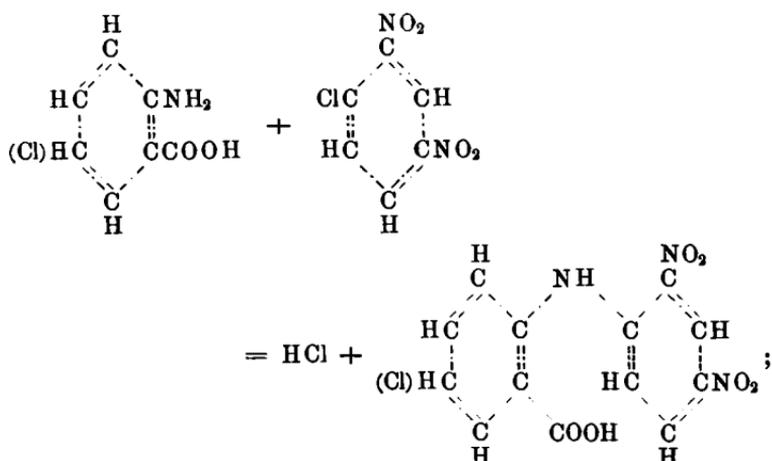
(Eingegangen am 23. Mai.)

Bekanntlich kommt gewissen, im Kerne substituirten Nitro- und Halogennitroverbindungen der aromatischen Reihe die Fähigkeit zu, das Halogen oder die Nitrogruppe mit ausnehmender Leichtigkeit gegen andere Elemente oder Gruppen auszutauschen. Eingehender studirt wurde dieses Verhalten bereits bei den entsprechenden Benzolderivaten, und zwar hat es sich gezeigt, dass die Beweglichkeit des Halogens oder der Nitrogruppe im innigen Zusammenhange steht zu dem Vorhandensein einer weiteren, in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppe. So reagirt z. B. das Chlordinitrobenzol der Stellung 1 : 2 : 4 leicht mit Aminen, z. B. Anilin nach folgender Gleichung:



unter Bildung eines nitrirten Diphenylamins. Ich habe nun diese Reaction auf Amidocarbonsäuren ausgedehnt, zunächst auf diejenigen der aromatischen Reihe, in welchen das Carboxyl zur Amidogruppe in der Orthostellung steht, wie Anthranilsäure und die Hübner'sche Metachlororthoamidobenzoësäure. Bringt man diese beiden Säuren unter geeigneten Bedingungen mit Chlordinitrobenzol zusammen, so gelangt man zu Körpern, welche sich auffassen lassen als Diphenyl-

amincarbonsäuren, in welchen die Carboxylgruppe zum Imidstickstoff die Orthostellung einnimmt. Die Constitution derselben ist festgestellt durch die Bildungsweise:



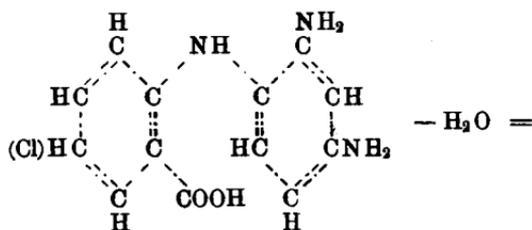
es sind unsymmetrische Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren.

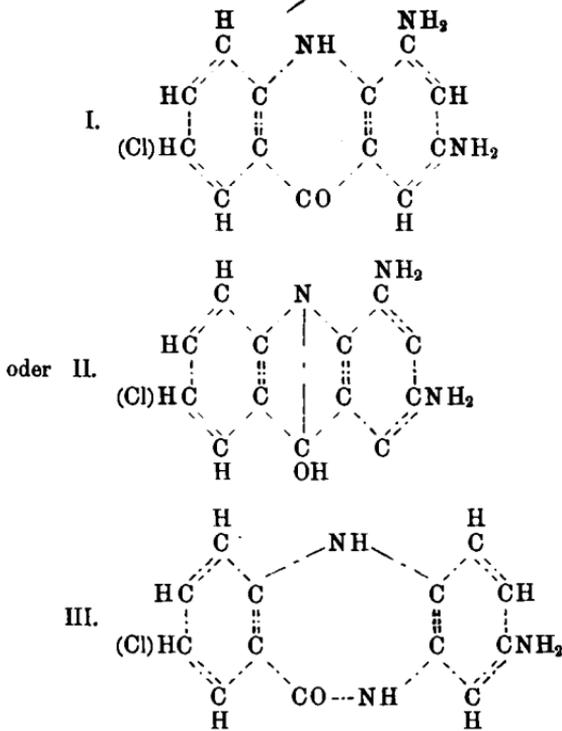
Die im Folgenden geschilderten Synthesen basiren nun auf der leichten Condensationsfähigkeit dieser Carbonsäuren zu Derivaten des Acridins oder Hydroacridins, deren jeweilige Entstehung von den dabei obwaltenden Bedingungen abhängig ist.

1. Durch Behandlung der Dinitrodiphenylaminocarbonsäure oder deren Chlorderivat mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür und Salzsäure u. s. w. sollte man in erster Linie das entsprechende Amidoderivat erwarten. Das ist indessen keineswegs der Fall; es findet zu gleicher Zeit noch ein anderer Vorgang statt: unter glatter Abspaltung von 1 Molekül Wasser hat sich das Zinndoppelsalz einer Base gebildet, welche keine saure Natur mehr besitzt, weder von heissen, wässrigen Alkalien gelöst, noch von kochendem, alkoholischen Kali verändert wird und deren Lösungen nicht fluoresciren. Die freie Base sowohl als auch ihre Salze besitzen keine Eigenfarbe.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in eine isomere gelbe Farbbase umgewandelt.

Der Austritt eines Moleküls Wasser bei der Reduction bietet drei Möglichkeiten der Formulirung:

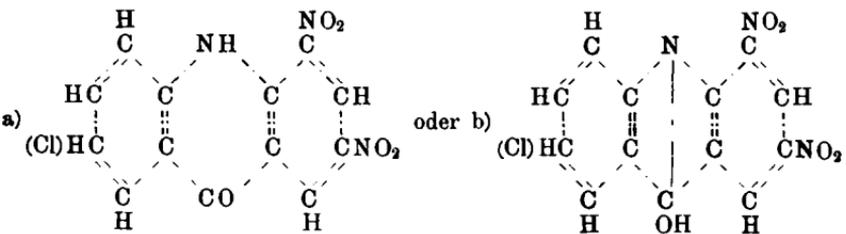




Dass der neuen Base die Constitution der Formel I, also einem Derivat des Hydroacridins entspricht und als Diamidohydroacridinketon bezeichnet werden kann, wird aus dem Folgenden sehr wahrscheinlich werden.

2. Durch Erhitzen der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren mit concentrirter Schwefelsäure auf 110—120° tritt gleichfalls Condensation¹⁾ ein unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser.

Der Verlauf der Reaction lässt diesmal nur die Wahl zwischen den beiden Formeln a und b:



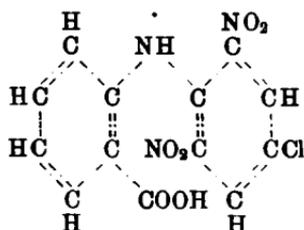
¹⁾ Die Schwefelsäure bewirkt bei der Condensation der Dinitrodiphenylaminocarbonsäure zugleich den Eintritt einer Sulfogruppe, bei Anwendung der Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure findet derselbe nicht statt.

Nun aber liefern diese Nitrocondensationsproducte bei der Reduction mittelst Zinnchlorür und Salzsäure Basen, die isomer und total verschieden sind von den oben beschriebenen, durch directe Reduction der Dinitrodiphenylaminocarbonsäuren erhaltenen. Sie bilden keine Doppelsalze mit Zinnchlorür, sondern scheiden sich direct als Chlorwasserstoffverbindungen in gelbbraunen, compacten Kryställchen ab. Die in Gestalt der Sulfosäure erhaltene Base bildet unter gewöhnlichen Umständen keine Salze mit Säuren und ist unlöslich in Wasser. Die aus dem chlorhaltigen Condensationsproduct entstehende Base enthält keine Sulfogruppe und löst sich mit intensiv gelber Farbe in Wasser, woraus sie durch Ammoniak in gelben Flocken gefällt wird. Natronlauge bringt die freie Base sofort wieder in Lösung, was mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gegenwart einer Hydroxylgruppe hindeutet. Die alkoholischen Lösungen der freien Base sind intensiv gelbbraun gefärbt und zeigen prächtige, hellgrüne Fluorescenz. Offenbar müssen solche Verbindungen als ächte Acridinderivate betrachtet werden und zweifellos der Formel b analog constituirt sein.

Demnach ist für die Nitrocondensationsproducte, aus welchen letztere Basen hervorgegangen sind, die Structurformel b anzunehmen. Diese Verbindungen sind daher als Oxyacridine zu bezeichnen.

Für die Basen, welche durch directe Reduction aus den Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäuren entstehen, bliebe somit noch die Wahl zwischen Formel I und III übrig. Ein indirecter Beweis für die Formel I ist mir nun insofern gelungen, als ich die Unmöglichkeit einer Anhydridbildung im Sinne der Formel III experimentell feststellte.

3. Durch Combination von Anthranilsäure mit dem Dichlor-dinitrobenzol $\overset{1}{\text{Cl}} : \overset{4}{\text{Cl}} : \overset{2}{\text{NO}_2} : \overset{6}{\text{NO}_2}$ erhält man eine Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure folgender Constitution:



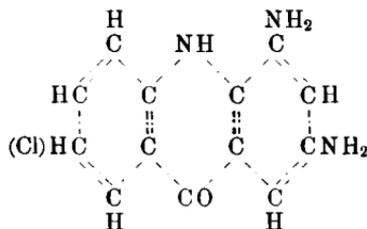
In dieser Verbindung befinden sich beide Nitrogruppen desselben Benzolkerns in der Orthostellung zum Imidstickstoff; damit ist aber eine Kohlenstoffcondensation von vornherein ausgeschlossen.

Die Reduction dieser Nitrosäure unter den bereits angegebenen Verhältnissen kann blos zur Amidosäure oder deren Anhydrid führen. In der That ist nun das erstere der Fall: die erhaltene Verbindung

hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften einer Amidocarbonsäure. Ammoniak und Alkalicarbonate nehmen sie leicht auf. Aus den Lösungen bewirkt Essigsäure im Ueberschuss wieder ihre Abscheidung. Beim Erhitzen der Säure für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure tritt Kohlensäureabspaltung ein.

Durch Behandlung der Amidosäure in ähnlicher Weise, wie E. Fischer und Kuzel die Aethyl-Hydrazinzimmtsäure¹⁾ in ihr inneres Anhydrid überführten, konnte kein gleiches Resultat erhalten werden.

Es gelang mir nicht bei dieser Säure den siebengliedrigen Carbo-styryl ähnlichen Ring herzustellen, wie er sich in Formel III vorfindet. Nach Alledem muss daher den Basen, welche durch directe Reduction unter Wasserabspaltung aus den Dinitrodiphenylamin-carbonsäuren entstehen, die Strukturformel I

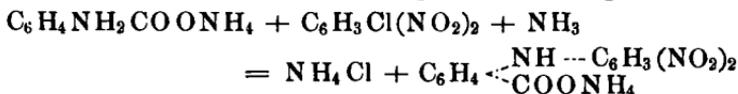


zugesprochen werden.

Weitere theoretische Folgerungen, einmal in Bezug auf die bereits bekannten Synthesen von Chinolin- und Acridinderivaten, dann hinsichtlich der Frage der Constitution des Pyridinringes resp. des γ -Oxypyridins und γ -Oxychinolins, sollen am Schlusse des experimentellen Theiles dieser Arbeit ihre Stelle finden.

Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure.

Löst man molekulare Mengen von Anthranilsäure und Chlordinitrobenzol in Alkohol unter Zusatz überschüssigen Ammoniaks und erwärmt unter Rückfluss, so färbt sich die Lösung alsbald dunkelgelbroth und in kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit rubinrothen Kryställchen von starkem Glanz. Dieselben stellen das Ammoniaksalz einer neuen Säure dar, welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Das Ammoniak wirkt hierbei ausschliesslich als Neutralisationsmittel für die gebildete Salzsäure. Die Reaction verläuft quantitativ

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1451.

und bei Anwendung grösserer Mengen mitunter so stürmisch, dass die Entfernung des Wasserbades nothwendig wird; beendet ist dieselbe gewöhnlich in zwei Stunden. Nach dem Erkalten überlässt man das Reactionsgemisch längere Zeit der Ruhe, um möglichst vollkommene Abscheidung zu bewirken und saugt alsdann die Krystallmasse auf einem Trichter gut ab. Durch successives Auswaschen mit Alkohol und Wasser erhält man das Ammoniaksalz der Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure sofort rein.

Es wurden gewonnen aus

40.5 g Chlordinitrobenzol und 28 g Anthranilsäure: 63 g Ammoniaksalz,
33.0 g Chlordinitrobenzol und 23 g Anthranilsäure: 52 g Ammoniaksalz.

Die Säure selbst wird aus dem Ammoniaksalz in Freiheit gesetzt durch längeres Digeriren in feingepulvertem Zustande mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade. Man gewinnt so ein krystallinisches Product, welches durch Umkrystallisiren aus mit Essigsäure versetztem Alkohol in feinen, orangegelb gefärbten, verfilzten Nadelchen erhalten wird. Die Dinitrodiphenylaminorthocarbonsäure schmilzt bei 262—264° (uncorr.) zur braunrothen, in dicken Schichten fast schwarz erscheinenden Flüssigkeit, welche durch vorsichtiges Erhitzen zum Theil ohne Veränderung destillirt werden kann; beim raschen Erhitzen auf Platinblech tritt Verpuffung ein. Von kaltem Alkohol und Eisessig wird sie kaum, in der Wärme reichlicher aufgenommen, fast unlöslich ist sie in Wasser, Benzol und Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_9N_3O_6$	Gefunden
C	51.48	51.23 pCt.
H	2.97	3.25 >
N	13.86	14.17 >

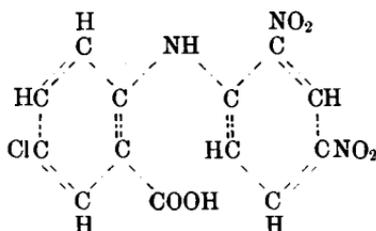
Die saure Natur dieser Verbindung ist gut ausgeprägt. Sie zerlegt die Carbonate der Alkalien mit Leichtigkeit unter Bildung von schön krystallisirenden Salzen, welche durch kalte Essigsäure nicht merklich angegriffen werden. Die Alkalisalze bilden Blättchen, die je nach der Dicke rubinroth bis rothgelb erscheinen. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in der Wärme leichter löslich, beim Erhitzen verpuffen sie. Von den übrigen meist nahezu unlöslichen Metallsalzen, welche durch doppelte Zersetzung erhalten wurden, sind bemerkenswerth das in feinen verfilzten Nadelchen krystallisirende Calciumsalz, ferner die Magnesium- und Bariumverbindung, wovon die erstere hübsche gelbrothe Blättchen, die letztere einen schweren krystallinischen Niederschlag von dunkelzinnerrother Farbe darstellt. Analysirt wurde das Bariumsalz

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.49	18.21 pCt.

Bei der Bariumbestimmung wurde so verfahren, dass man das Salz mit starker Salzsäure zersetzte und im Filtrat in gewöhnlicher Weise das Barium bestimmte.

Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure.

Dieselbe wurde in analoger Weise erhalten, wie die vorstehend beschriebene Säure, durch Combination der Hübner'schen Metachlororthoamidobenzoesäure mit Chlordinitrobenzol. Die Umsetzung findet hier bedeutend träger statt, aber immerhin noch vollständig. Das gebildete Ammoniaksalz dieser neuen Säure gleicht dem der chlorfreien Säure durchaus. Ihrer Bildungsweise gemäss besitzt sie folgende Constitution:



Die freie, aus Alkohol krystallisirte Säure bildet feine rothgelbe Nadeln, welche ohne Zersetzung bei 280—282° (uncorr.) schmelzen. Vorsichtig auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich die Säure in rothgelben Dämpfen; rasches Erhitzen bewirkt Verpuffung. Von den gleichen Lösungsmitteln wird sie noch schwieriger aufgenommen als die chlorfreie Verbindung. Die Elementaranalyse ergab mit der Formel übereinstimmende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_8ClN_3O_6$	Gefunden
C	46.22	46.29 pCt.
H	2.37	2.85 »
N	12.44	12.60 »
Cl	10.51	10.32 »

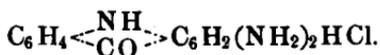
Von den Eigenschaften der Salze dieser Säure lässt sich im Allgemeinen dasselbe sagen, was für diejenigen der chlorfreien Verbindung Geltung hat. Zur Analyse eignete sich am Besten das Calciumsalz, welches aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Dasselbe wurde durch Salzsäure zersetzt, das Filtrat mit Ammonoxalat gefällt und das Calcium als Carbonat gewogen.

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.61	5.59 pCt.

Diamidohydroacridinketon.

Man übergiesst Zinn mit alkoholischer Salzsäure, erwärmt bis Wasserstoffentwicklung beginnt und trägt die feingepulverte Nitro-

säure in kleinen Portionen ein, achtet aber darauf, dass vor jedem erneuten Zusatz die gelbrothe Farbe der Lösung einem beständigen Blässgelb Platz gemacht hat. Nach beendigter Reduction beseitigt man restirendes Zinn durch Umgiessen der Lösung und destillirt bis Salzsäure überzugehen beginnt. Der Rückstand, welcher nur wenig gefärbt erscheint, nimmt beim Erkalten eine dickliche Beschaffenheit an, ohne indessen Krystalle abzuschneiden. Versetzt man aber mit dem gleichen Volum Wasser, so erstarrt in Kurzem die ganze Flüssigkeit zum farblosen Krystallbrei, welcher das Zinndoppelsalz der neuen Base darstellt. Durch Absaugen und Waschen mit rauschender Salzsäure, in welcher die Verbindung unlöslich, entfernt man überschüssige Zinnlösung und krystallisirt schliesslich aus siedendem Wasser um. Die Chlorwasserstoffverbindung der Base wurde durch Zersetzung der Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen derselben gewonnen. Sie bildet farblose dünne Nadelchen, welche sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Die im Exsiccator über Kalk getrocknete Verbindung ist wasserfrei und enthält auf 1 Molekül der Base 1 Molekül Chlorwasserstoff entsprechend der Formel



Berechnet

13.57

Gefunden

13.62 pCt.

Bei der Chlorbestimmung kann die Chlorwasserstoffverbindung nicht direct mit Silbernitrat gefällt werden, da Zersetzung unter Bildung eines grünschwarzen Niederschlags eintritt; es wurde daher die Base zuvor durch Alkali abgeschieden und im Filtrat das Chlor bestimmt. Die Thatsache, dass in dieser Verbindung auf drei basische Gruppen nur ein Molekül Säure kommt, findet ohne Zweifel darin ihre Erklärung, dass die saure Natur der CO-Gruppen in gewissem Grade zur Abschwächung der Basicität beiträgt.

Zur Darstellung der freien Base zersetzt man die heisse wässrige Lösung der Chlorwasserstoffverbindung mit Ammoniak oder Natronlauge im Ueberschuss. Sie scheidet sich alsdann in schwach gelblich gefärbten platten Nadeln fast vollkommen aus der Lösung ab. Nach dem Auswaschen ist die Verbindung sofort analysenrein. Bei Verwendung der Mutterlauge von der Darstellung der salzsauren Base genügt es zur Reinigung die gefällte Base einmal aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Aus letzterem kann sie durch langsames Verdunsten auch in dicken Prismen erhalten werden. Die exsiccator-trockne Verbindung ergab bei der Analyse zur Formel stimmende Werthe:

Berechnet für		
C_6H_4	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$	$C_6H_2(NH_2)_2$
	69.33	Gefunden
	4.89	69.00 pCt.
		5.30 »

Das Diamidohydroacridinketon schmilzt bei 222—223° und färbt sich dabei bräunlich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich unter Verkohlung und Entwicklung von Dämpfen, deren Geruch an den der Pyridinbasen erinnert. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem, wird kaum aufgenommen von Aether, Benzol und Ligroin, etwas mehr von siedendem Wasser. Sie verändert sich nicht an der Luft. Concentrirte siedende Kalilauge ist ohne Einwirkung, ebensowenig alkoholische. Fortgesetztes Kochen der Chlorwasserstoffverbindung mit concentrirter Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Schwach erwärmte concentrirte Schwefelsäure löst die Base auf, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das schwerlösliche Sulfat wieder ab. Stärkeres Erhitzen erzeugt die Sulfosäure der Base, die sich endlich durch andauernde gesteigerte Temperatur in die Sulfosäure des isomeren Diamidooxyacridins umwandelt; hierbei färbt sich die schwefelsaure Lösung intensiv braun-gelb. Uebersättigt man diese Lösung nach dem Verdünnen mit Alkali, so zeigt dieselbe die lebhaft gelbe Farbe der alkalischen Lösungen des Diamidooxyacridins resp. dessen Sulfosäure.

Fügt man zur angesäuerten Lösung der Chlorwasserstoffverbindung Eisenchlorid, so tritt anfänglich intensiv gelbe Färbung auf, in kurzer Zeit geht dieselbe aber in grünschwarz über, worauf schliesslich die Flüssigkeit sich mit ebenso gefärbten Flocken erfüllt. Erhitzt man aber eine verdünnte saure Lösung von überschüssigem Eisenchlorid zum Sieden und giesst hierzu die heisse Lösung der Base, so erscheint eine rothgelbe Färbung, die beim Aufkochen der Flüssigkeit wieder verschwindet; dabei bleibt letztere vollkommen klar.

Ueberschüssiges Kaliumbichromat giebt mit der Lösung der Chlorwasserstoffverbindung eine mennigrothe, ziemlich beständige Fällung, wahrscheinlich das Chromat der Base. Silberlösung bewirkt einen grünschwarzen, flockigen Niederschlag, welcher dem durch Eisenchlorid erzeugten gleicht.

Chlordiamidohydroacridinketon.

Das Zinnchlorürdoppelsalz dieser Base erhält man durch Reduction der Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure mittelst Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure. Zur Isolirung der freien Base wurde die Zinnverbindung mit überschüssigem Ammoniak zersetzt — die Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff ist wegen der Schwer-

löslichkeit des Zinndoppelsalzes nicht thunlich — mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten scheidet sich die Base in glänzenden, der chlorfreien Verbindung ähnlichen Krystallen ab, welche grünlich gefärbt sind. Durch Behandlung mit Thierkohle erhält man dieselbe farblos. Die Base hat die Zusammensetzung $C_6H_3Cl \cdot \begin{matrix} NH \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ O \end{matrix} \rightarrow C_6H_2(NH_2)_2$, welche durch die Analyse bestätigt wird.

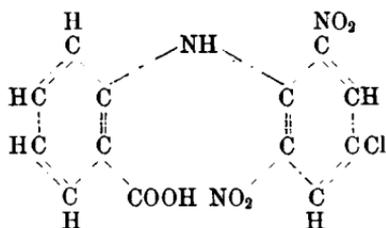
	Berechnet	Geunden
C	60.12	60.00 pCt.
H	3.85	4.30 »
N	16.18	16.17 »
Cl	13.68	13.88 »

Die Base schmilzt ungefähr bei 230°. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter denselben Erscheinungen wie die chlorfreie Verbindung. In kaltem Wasser ist dieselbe fast unlöslich, in heissem leichter. Von heissem Alkohol wird sie schwieriger aufgenommen als die chlorfreie Verbindung, von Aether, Benzol und Ligroin dagegen kaum merklich. Kochende, wässrige und alkoholische Alkalien sind ohne Wirkung. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt sie dasselbe Verhalten, wie das Diamidohydroacridinketon. Beim längeren Erhitzen damit nimmt die Lösung die braungelbe Farbe der isomeren Oxyacridinderivate an, deren Farbstoffcharacter beim Uebersättigen mit Alkali zu Tage tritt.

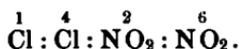
Mit Säuren bildet die Base gutcharakterisirte Salze, von welchen das Sulfat äusserst schwer in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, die Chlorwasserstoffverbindung in kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter und in rauchender Salzsäure unlöslich ist. Gegen Eisenchlorid zeigt die Lösung des Hydrochlorats durchaus dasselbe Verhalten, wie es bei der chlorfreien Base beobachtet wurde.

Die Fällung, welche überschüssiges Kaliumchromat mit den Lösungen der Base giebt, ist zinnoberroth und sehr beständig. Kocht man mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, so ist deutlicher Chinongeruch wahrzunehmen.

Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure der Constitution:



resultirt aus der Combination von Anthranilsäure mit Dichlordinitrobenzol:



Letzteres wurde gewonnen durch mehrstündiges Erwärmen von Paradichlornitrobenzol (Schmp. 54.5°) mit Salpeterschwefelsäure. Von isomeren Verbindungen wird es getrennt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel Alkohol, welchen man zweckmässig nicht unter 30° erkalten lässt. Hat die Verbindung auf diese Weise einen Schmelzpunkt von etwa 100° erreicht, so genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, um dieselbe in den charakteristischen monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 104° zu erlangen.

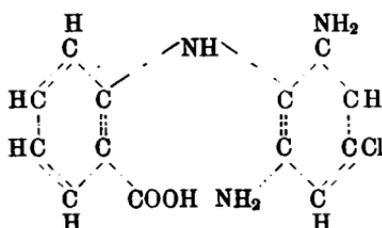
Bezüglich der Umsetzung zwischen Anthranilsäure und Dichlordinitrobenzol ist wohl zu beachten, dass zur Neutralisation zugesetztes Ammoniak nie im merklichen Ueberschuss vorhanden sein darf, da andernfalls der Ammoniakrest sich in secundärer Reaction gleichfalls mit dem beweglichen Chloratom austauscht unter Bildung von Chlordinitranilin. Ferner hat es sich als praktisch erwiesen, die Anthranilsäure in grösserer Menge als der Theorie entspricht anzuwenden. Die Umsetzung ist beendet, wenn sich das auf dem Wasserbade erhitzte Reaktionsgemisch nicht mehr von selbst neutralisirt. In diesem Falle versetzt man nochmals mit etwas Ammoniak, verdünnt mit Wasser und verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade. Die filtrirte dunkelrubinrothe Lösung wird hierauf direct mit Salzsäure gefällt und das krystallinische orangefarbene Präcipitat aus Eisessig umkrystallisirt. In dieser Weise erhält man die Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure in kleinen dicken rubinrothen Prismen von starkem Glanze und grünlichem Flächenschimmer.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$	Gefunden
C 46.22	46.69 pCt.
H 2.37	2.68 »
N 12.44	12.81 »

Diese Chlordinitrodiphenylaminorthocarbonsäure, welche der oben beschriebenen aus Anthranilsäure und Chlordinitrobenzol isomer ist, schmilzt bei 254—256° ohne Zersetzung. Sie löst sich nicht in Wasser, mässig in heissem Alkohol und Eisessig. Mit Alkalien bildet sie gut charakterisirte Salze, welche grössere Löslichkeit besitzen, als die der übrigen Dinitrodiphenylaminocarbonsäuren. Das Barytsalz lässt sich gut aus Wasser umkrystallisiren, die Salze der übrigen schweren Metalle sind meist schwer bis unlösliche Niederschläge.

Chlordiamidodiphenylaminorthocarbonsäure:



Die Reduction der Chlordinitrodiphenylaminocarbonsäure muss mit Vorsicht geleitet werden, da leicht durch stürmisch eintretende Reaction der Kolbeninhalt verloren gehen kann. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse vermehrt sich noch durch Zusatz rauchender Salzsäure. Durch Absaugen mit der Wasserluftpumpe und Verdrängen der Mutterlauge mittels starker Salzsäure entfernt man das Zinn, presst ab und löst den Krystallkuchen in Ammoniak. Nach dem Filtriren verjagt man durch Kochen den grössten Theil des überschüssigen Ammoniaks und versetzt mit Essigsäure im Ueberschuss. Die Amidosäure scheidet sich daraufhin in kaum gefärbten, verfilzten Nadelchen ab, die einmal aus siedendem Alkohol krystallisirt, nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse Verwendung fanden:

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
C	56.22	56.52 pCt.
H	4.32	4.58 »
N	15.13	15.07 »
Cl	12.79	12.60 »

Die Chlordiamidodiphenylaminocarbonsäure erweicht unter Dunkel-färbung bei etwa 235° , bei 245° tritt unter starker Gasentwicklung vollkommene Schmelzung ein. Sie ist schwer löslich in heissem Wasser und Aether, kaum merklich in Benzol und Lignoïn. Am besten, wiewohl auch schwierig, wird sie von siedendem Alkohol aufgenommen. Kohlensäure Alkalien und Ammoniak lösen sie mit Leichtigkeit. Das Ammoniaksalz dissociirt beim längeren Kochen in wässriger Lösung unter Abscheidung der freien Säure.

Erwärmt man die Amidosäure mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt Kohlensäureabspaltung ein.

In den Lösungen der Chlorwasserstoffverbindung bewirkt Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

Im Anschluss an diese Versuche beabsichtigte ich zunächst, die beschriebenen Reactionen auch auf andere Amidosäuren, Amido-ketone u. s. w. auszudehnen. Durch im Gange befindliche Untersuchungen ist bereits ersichtlich, dass solche aromatische Amidosäuren, deren Carboxyl nicht in der Orthostellung zur Amidogruppe steht,

mit Chlordinitrobenzol Dinitrodiphenylamincarbonsäuren liefern, welche durch Reduction keine Condensationsproducte ergeben, sondern in die entsprechenden Amidodiphenylamincarbonsäuren umgewandelt werden.

Es ist uns somit ein Mittel an die Hand gegeben, mit Leichtigkeit zu entscheiden, ob einer aromatischen Amidocarbonsäure die Orthostellung zukommt. Zu diesem Zweck ist es nur nothwendig, dieselbe mit Chlordinitrobenzol in mit etwas Ammoniak versetztem Alkohol zu lösen und einige Zeit zum Sieden zu erhitzen. Die gebildete nitrirte Diphenylamincarbonsäure muss dann durch Reduction, falls sie Orthosäure ist, eine Base liefern, welche sich in Alkalien nicht lösen darf; alsdann ist auch die ursprüngliche Amidosäure eine Orthoverbindung.

Der zweite Theil zu vorstehender Arbeit, welcher die, mit den beschriebenen Hydroacidinketonen isomeren Oxyacidinderivate umfasst, soll Gegenstand der demnächstigen Mittheilung werden.

296. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrrilmethylketon.

(Eingegangen am 27. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ haben wir angegeben, dass das Pyrrilmethylketon oder Pseudoacetylpyrrol bei niederer Temperatur unter der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure Nitroverbindungen bilde, und zwar ohne dass diese Säure, wie dies bei dem grössten Theil der übrigen Pyrrolabkömmlinge, die völlig zerstört werden, der Fall ist, eine oxydirende Wirkung ausübe. Wir haben jetzt das Studium dieser Einwirkung beendigt und sind in der Lage, eine genauere Beschreibung der von uns erhaltenen vier Nitroverbindungen zu geben. Diese vier Körper sind die folgenden:

α -Mononitropyrrilmethylketon $C_4H_2(NO_2)(C_2H_3O)NH$,

Dinitropyrril $C_4H_2(NO_2)_2NH$,

β -Mononitropyrrilmethylketon,

Dinitropyrrilmethylketon $C_4H(NO_2)_2(C_2H_3O)NH$.

Der erstere von diesen Körpern, der sich in grösserer Menge bildet, und dessen wir kurz in unserer angeführten vorläufigen Mit-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 413.