

Willgerodt und Ferko fassen die von ihnen erhaltene Verbindung als ein Dinitrosomononitroazobenzol auf; zur Bildung eines solchen Körpers muss sich also aus dem Trinitrohydrazobenzol ausser den Elementen von einem Molekül Wasser noch ein Sauerstoffatom abspalten. Nun verläuft aber die Reaction so ausserordentlich glatt, dass letztere Annahme sehr unwahrscheinlich wird.

Ich habe zur endgültigen Entscheidung dieser Frage neuerdings ein bei 248° schmelzendes Präparat, welches mir von früher her noch zur Verfügung stand, nochmals analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

0.1985 g Substanz gaben 0.3459 g Kohlensäure und 0.0467 g Wasser.  
0.1752 g Substanz gaben 0.3085 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{12}H_7N_5N_4$	für $C_{12}H_7N_5O_5$	I.	II.
C	50.52	47.84	47.53	48.02 pCt.
H	2.46	2.3	2.61	2.64 »

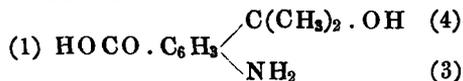
Die aus dem Trinitrohydrazobenzol entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 248° besitzt also die Formel  $C_{12}H_7N_5O_5$ .

### 318. H. G. Söderbaum und O. Widman: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

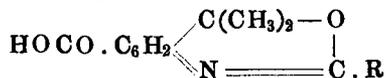
[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor mehreren Jahren <sup>1)</sup> hat der Eine von uns (Widman) gefunden, dass die Amidooxypropylbenzoësäure:



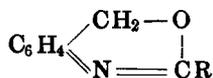
bei der Behandlung mit Säureanhydriden, resp. -chloriden, so leicht in condensirte Basen, die sogenannten Cumazonsäuren, von dem Typus:



übergeht, dass man sogar nur bei Anwendung einer gewissen Vorsicht die uncondensirten Säureamide isoliren kann. Dies machte es a priori wahrscheinlich, dass sich in analoger Weise der *o*-Amido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2576.

benzylalkohol mit Säureanhydriden condensiren lassen würde und dass man so leicht die Muttersubstanz der »Cumazonverbindungen«:



darstellen könnte.

Zunächst in dieser Absicht, aber auch, um andere Stickstoffkerne enthaltende Verbindungen, deren Entstehung aus dem *o*-Amidobenzylalkohol vorauszusehen sind, kennen zu lernen, haben wir die unten kurz zu beschreibende Untersuchung vorgenommen.

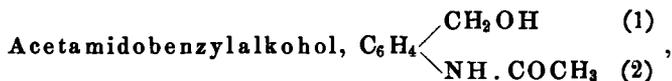
Das äusserst schwer zugängliche Material dieser Untersuchung, das *o*-Nitrobenzylchlorid, verdanken wir der besonderen Liberalität der Farbwerke in Höchst, welche durch die überaus freundliche Mitwirkung von Herrn Dr. E. von Gerichten uns eine beträchtliche Quantität davon zur Verfügung gestellt haben.

#### Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf *o*-Amidobenzylalkohol.

Wenn *o*-Amidobenzylalkohol mit Essigsäureanhydrid behandelt wird, tritt eine Acetylgruppe zunächst in die Amidogruppe ein, beim Erwärmen wird dann auch die Hydroxylgruppe acetyliert und schliesslich, wenn der Alkohol längere Zeit mit dem Säureanhydrid gekocht wird, wird sogar ein Triacetylderivat gebildet. Der *o*-Amidobenzylalkohol verhält sich also auffallender Weise ganz anders als die Amidooxypropylbenzoësäure, welche schon bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Methylcumazonsäure übergeht. Löst man die Acetylderivate in verdünnter Salzsäure und lässt die Lösungen einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt man sie kurze Zeit, so werden die Acetamidogruppen verseift; eine Wasserabspaltung erfolgt aber nicht, wie dies bei der Acetamidooxypropylbenzoësäure der Fall ist. Da nun auch andere darauf zielende Versuche, z. B. Erhitzen der Acetylderivate hoch über die Schmelzpunkte erfolglos ausfielen, scheint die Neigung zur Bildung dieses Kerns, so lange er nicht gewisse Substituenten enthält, äusserst gering zu sein, wenn er überhaupt existenzfähig ist <sup>1)</sup>.

Die Acetylderivate besitzen basische Eigenschaften, lösen sich sehr leicht auch in sehr verdünnten, starken Mineralsäuren und geben wohl krystallisirte Platinchloriddoppelsalze.

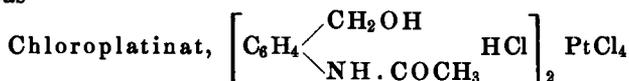
<sup>1)</sup> Dies Verhalten ist übrigens mit der Beobachtung Gabriel's zu vergleichen, dass *o*-Amidobenzylamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht ein Anhydroderivat, wohl aber ein Diacetylderivat ergibt. Diese Berichte XX, 2230.



krystallisirt aus Benzol in langen, oft concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei  $114^\circ$  schmelzen. Mit verdünnter Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen oder einige Augenblicke erwärmt, geht die Verbindung in *o*-Amidobenzylalkohol, resp. Zersetzungsproducte davon über:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gefunden
C	65.45	65.34 pCt.
H	6.67	7.11 >
N	8.48	8.44 >

Das



krystallisirt in langen, gezahnten, platten, gelben Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
für $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$		
Pt	26.37	26.65 pCt.



wurde durch kurzes Erhitzen des Amidoalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt in platten, sternförmig gruppirten Nadeln, die in Benzol sehr leicht löslich sind und bei  $91^\circ$  schmelzen.

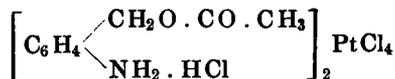
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gefunden
C	63.77	63.40 63.18 pCt.
H	6.28	6.56 6.49 >
N	6.76	6.98 — >

Wenn diese Verbindung in wenig Salzsäure gelöst wird und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa 4 Stunden stehen bleibt, so wird Essigsäure frei gemacht. Neutralisirt man nun mit Kaliumcarbonat, so fällt ein gelbes, nicht erstarrendes Oel aus, welches somit nicht der bei  $114^\circ$  schmelzende Acetamidobenzylalkohol sein kann, sondern ohne Zweifel das *o*-Amidobenzylacetat darstellt. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und nach Trocknen mit Chlorcalcium mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Hierbei setzte sich eine weisse Substanz in feinen Nadeln ab, welche somit als das

Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylacetats,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{cases}$   
aufzufassen ist.

Ber. für $C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 17.61	17.87 pCt.

Das Chloroplatinat derselben Verbindung:



wird erhalten, wenn das eben beschriebene Acetamidobenzylacetat in der kleinsten Menge gewöhnlicher Salzsäure gelöst und mit concentrirter Platinchloridlösung versetzt wird. Nach einigen Stunden schießt das Salz in vierseitigen Tafeln oder gezahnten platten Nadeln an.

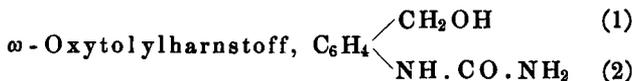
Ber. für $[C_9H_{11}NO_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$	Gefunden
C 29.21	29.11 29.38 pCt.
H 3.24	3.31 3.38 »
Cl 28.73	28.97 — »



Als der Amidobenzylalkohol mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht wurde, blieb nach dem Verjagen des Säureanhydrids ein gelbes, zähflüssiges Oel zurück, welches nicht in feste Form gebracht werden konnte. Nach sehr sorgfältiger Reinigung wurde das Oel analysirt. Die Zusammensetzung stimmt genau mit oben angegebener Formel:

Berechnet für $C_{13}H_{15}NO_4$	Gefunden
C 62.65	62.72 pCt.
H 6.02	6.46 »

$\omega$ -Oxytolylharnstoffe und Thioharnstoffe nebst daraus erhaltenen Anhydroverbindungen.

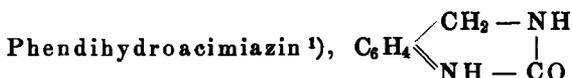


in gewöhnlicher Weise aus Amidobenzylalkohol, Kaliumcyanat und Salzsäure dargestellt, ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in Benzol, Alkohol, Aceton, Methylalkohol u. s. w. sehr schwer löslich. Krystallisirt in vierseitigen Tafeln oder kugelförmig gruppirten Prismen. Die Verbindung schmilzt unscharf und unter heftiger Gasentwicklung bei etwa 180°.

Berechnet	Gefunden
C 57.83	57.37 pCt.
H 6.02	6.18 »
N 16.87	16.66 »

Dioxytolylharnstoff,  $(\text{HO}^1 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}^2)_2 \text{CO}$ . Diese Verbindung bildet sich, wenn man den Oxytolylharnstoff bei  $180^\circ$  erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Sie krystallisiert aus Benzol in weissen, äusserst feinen und biegsamen, bei  $108^\circ$  schmelzenden Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	10.29	10.40 pCt.



Der Oxytolylharnstoff löst sich in kalter, gewöhnlicher Salzsäure. Wird die Lösung etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde im Wasserbade erwärmt und dann mit Kalilauge übersättigt, so fällt der neue Körper aus. Er krystallisiert aus Benzol in dünnen, glänzenden Schuppen, die bei  $160^\circ$  schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	64.87	64.63 pCt.
H	5.40	5.65 »
N	18.92	18.91 »

Die Verbindung ist in kalter Kalilauge so gut wie unlöslich, in kochender, concentrirter aber ziemlich leicht löslich. In verdünnten Säuren löst sie sich sehr leicht und giebt leicht lösliche Salze. Das Hydrochlorat krystallisiert in platten Nadeln.

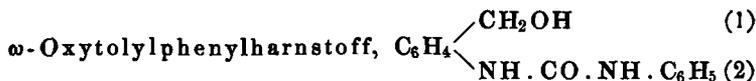
Das Chloroplatinat,  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystallisiert in sternförmigen Krystallaggregaten und schmilzt unter Gasentwicklung bei  $204-205^\circ$ . Die Wassermoleküle entweichen bei  $100^\circ$ .

	Berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Pt	26.25	25.92 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.86	5.15 »

Das Chloroaurat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , schießt in kleinen, glänzenden, goldgelben Schuppen an, die unter Zersetzung bei  $179^\circ$  schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	40.29	40.06 pCt.

<sup>1)</sup> Bezüglich der gebrauchten Nomenclatur vergl. O. Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten (Journ. für pr. Chemie [2], 38, 189 ff.). Betreffend die Constitution der hier beschriebenen Anhydroverbindungen haben wir freilich noch nicht entscheiden können, ob die sauerstoffhaltige Gruppe als:  $\text{NH}-\text{CO}$  oder als:  $\text{N}=\text{C} \cdot \text{OH}$  vorhanden ist. Vorläufig sind wohl doch die oben angegebenen Formeln die wahrscheinlichsten.



Wenn gleiche Mengen *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylisocyanat, beide in Benzol gelöst, vermischt werden, erstarrt die Flüssigkeit sofort. Der neue Körper ist ohne weitere Reinigung rein. Er krystallisirt aus kochendem Aceton in äusserst feinen, spitzigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°. In Lösungsmitteln ist die Verbindung überhaupt sehr schwer löslich.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C 69.42	69.11 pCt.
H 5.79	6.12 »
N 11.57	11.59 »



Erwärmt man die eben beschriebene Verbindung mit Salzsäure im Wasserbade, so geht sie mindestens zum Theil in Lösung und beim Uebersättigen mit Alkali fällt die Base als eine flockige Fällung aus. Aus Benzol krystallisirt sie in rosettenförmig gruppirten, platten Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O$	Gefunden
N 12.50	12.55 pCt.



Lässt man *o*-Amidobenzylalkohol und Allylsenföhl in äquimolecularen Mengen in Benzollösung unter Erwärmung auf einander einwirken, so bleibt der gebildete  $\omega$ -Oxytolylallylthioharnstoff nach Verjagen des Benzols als ein braunes Oel zurück, welches keine Neigung, in feste Form überzugehen, zeigt.

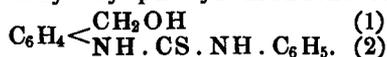
Dieses Oel wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade erwärmt und dann mit Alkali neutralisirt. Die hierbei niedergeschlagene, krystallinische Substanz ist in Alkohol, Benzol und

1) Eigentlich sollte diese Verbindung in Analogie mit den übrigen »Phenenyldihydroacimiazin« benannt werden. Wenn aber »Phen« und »Phenyl« in demselben Wort zusammenstossen, scheint es mir hinsichtlich der Deutlichkeit und des Wohlklanges zweckmässiger, statt »Phen« das synonyme, von Hantzsch zuerst vorgeschlagene und benutzte »Benzo« anzuwenden, um den Benzolkern zu bezeichnen. In anderen Fällen bietet das von Merz, Hinsberg, Bernthsen u. A. zuerst gebrauchte »Phen« vor »Benzo« grosse Vortheile dar.

Aceton sehr leicht löslich. Aus heissem, verdünntem Alkohol krystallisiert die Base in weissen, äusserst feinen, zusammengefilzten Nadeln, welche bei 90—91° schmelzen.

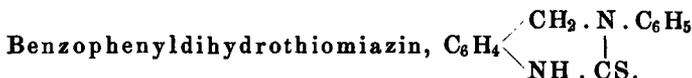
Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	Gefunden
C 64.71	64.32 pCt.
H 5.88	6.11 »
N 13.72	13.73 »
S 15.69	16.16 »
<hr/> 100.00	<hr/> 100.32

*o*-Oxytolylphenylthioharnstoff,



Bei der Einwirkung von Phenylsenföhl auf *o*-Amidobenzylalkohol bildet sich dieser Körper sehr leicht. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, vierseitigen, kurzen Prismen, die sich zu Ballen vereinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 136°.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> SO	Gefunden
C 65.12	65.10 pCt.
H 5.43	5.78 »
N 10.85	10.69 »
S 12.40	12.59 »



Die Condensation vollzieht sich hier erheblich leichter als bei dem entsprechenden Sauerstoffderivat. Man braucht nur die Lösung des Thioharnstoffes in gewöhnlicher Salzsäure etwa 10 Minuten zu erwärmen. Aus kochendem Aceton krystallisiert die Base in schönen, platten, schief abgeschnittenen, sternförmig gruppirtten Nadeln, welche bei 197° schmelzen. Der Körper wird auch nicht von kochender, concentrirter Kalilauge gelöst.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	Gefunden
C 70.00	69.84 pCt.
H 5.00	5.38 »
N 11.67	11.55 »
S 13.33	13.10 »
<hr/> 100.00	<hr/> 99.87 pCt.

Das Chloroplatinat, [C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S · HCl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, stellt ein orangegefärbtes, aus vierseitigen Tafeln bestehendes Pulver dar. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 219°.

Ber. für [C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S · HCl] <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 21.88	21.93 pCt.

Das Chloraurat,  $C_{14}H_{12}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , wird als eine schön gelbe, aus kurzen Nadeln bestehende Fällung erhalten. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei  $197^{\circ}$ .

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 33.89	33.79 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Juni 1889.

### 319. St. Niementowski und Br. Rozanski: Synthese der Isatosäure.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wie Hermann Kolbe<sup>1)</sup> in seiner letzten experimentellen Arbeit nachgewiesen hat, liefert das Isatin bei der Oxydation mit Chromsäure eine von ihm mit dem Namen Isatosäure belegte Substanz von der Zusammensetzung  $C_8H_5NO_3$ . Die nähere Untersuchung dieses Körpers haben nach dem Tode Kolbe's, Prof. Ernst von Meyer und die HH. Th. Bellmann<sup>2)</sup>, Robert Dorsch<sup>3)</sup>, W. Panaotovic<sup>4)</sup> und Georg Schmidt<sup>5)</sup> übernommen, und haben die Identität der Isatosäure mit der von Friedländer und Wleügel<sup>6)</sup> dargestellten Anthranilcarbonsäure festgestellt.

Bei Gelegenheit der Untersuchungen, die der Eine von uns<sup>7)</sup> über die *m*-Homoanthranilsäure angestellt hat, hat er bei jener Säure die Bildung eines Condensationsproductes mit Chlorameisensäureäthylester beobachtet, was uns weiter bewogen hat, auch die Anthranilsäure in den Kreis der Untersuchung heranzuziehen. Wir haben dabei gefunden, dass das aus Anthranilsäure entstehende Condensationsproduct mit der Kolbe'schen Isatosäure identisch ist.

<sup>1)</sup> H. Kolbe, Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 467.

<sup>2)</sup> Ernst von Meyer. Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 484. — E. von Meyer und Th. Bellmann, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 18.

<sup>3)</sup> Robert Dorsch, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 32.

<sup>4)</sup> W. Panaotović, Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 57.

<sup>5)</sup> Georg Schmidt, Journ. für prakt. Chem. [2], 36, 370.

<sup>6)</sup> Paul Friedländer und S. Wleügel, Diese Berichte XVI, 2227.

<sup>7)</sup> St. Niementowski, Diese Ber. XXI, 1534.