

gestellt habe, dass immer nur ein Oxim beinahe quantitativ entsteht, welches bei 50–51° schmilzt und schön krystallisirt, wie von Perkin jr.<sup>1)</sup> schon beobachtet wurde. Geringe, ölige Beimengungen sind nur auf kleine Verunreinigungen, welche während der Reaction sich bilden, zurückzuführen.

Hr. Scheda hat noch ein Chlorhydrat vom Schmp. 140°, welches er als Nebenproduct bei der Einwirkung von Hydroxylamin oder von Salzsäure auf das Oxim erhielt, beschrieben. Bei der Analyse fand er 50.46 pCt. Chlorgehalt; bei einer Nachprüfung ergab sich, dass dieses Chlorhydrat nur Hydroxylamin-chlorhydrat ist (50.79 pCt. Chlor).

Die Schlussfolgerungen, welche aus dem experimentellen Ergebniss der vorliegenden Untersuchung auf die Natur der Doppelbindung gezogen werden können, werde ich in einiger Zeit bei einer anderen Gelegenheit auseinandersetzen.

### 321. F. Ullmann und J. Bex Uzbachian: Ueber die Verwendung von Permanganaten als Oxydationsmittel.

(Eingegangen am 23. Mai 1903.)

Seit einiger Zeit befindet sich Calciumpermanganat<sup>2)</sup> zu relativ billigem Preis im Handel, und wir hielten es für interessant, dasselbe auf seine eventuelle Verwendbarkeit, an Stelle von Kaliumpermanganat, als Oxydationsmittel zu prüfen. Calciumpermanganat bildet das neutrale, in Wasser unlösliche Calciummanganit, während Kaliumpermanganat bekanntlich Kaliumhydroxyd als wasserlöslichen Bestandtheil liefert. Zudem ist das Calciumpermanganat zum Unterschied von der entsprechenden Kaliumverbindung in Wasser sehr leicht löslich, sodass auch diese Eigenschaft hier und da bei seiner Verwendung von Vortheil hätte sein können. Im Anschluss daran haben wir die bekannten Oxydationen der Benzolhomologen mittels Kaliumpermanganat allein, oder unter Zusatz von Magnesiumsulfat, oder Einleiten von Kohlensäure wiederholt, indem wir unser Hauptaugenmerk auf die Erzielung möglichst hoher Ausbeute richteten. Die diesbezüglichen Ver-

<sup>1)</sup> Marshall, Perkin, Soc. 59, 865 [1891]. Perkin, Sinclair, Soc. 61, 50 [1892].

<sup>2)</sup> Das Calciumpermanganat stammte vom »Oesterreichischen Verein für chemische und metallurgische Production, Aussig i/E. Es enthielt 77.81 pCt.  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ , während das bekannte, mit 5 Molekülen Wasser krystallisirende Salz nur 75.53 pCt.  $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$  enthält. Das technische Product hatte also bereits etwas Krystallwasser verloren.

suche ergaben ein über Erwarten gutes Resultat, denn es gelang uns, durch Verwendung von möglichst verdünnten Lösungen und durch innige Mischung des zum Theil in Wasser unlöslichen Ausgangsmaterials, Ausbeuten von über 90 pCt. der theoretisch möglichen Mengen zu erzielen.

Die Verwendung von Calciumpermanganat bietet, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, allerdings mit wenig Ausnahmen, keinen nennenswerthen Vortheil vor Kaliumpermanganat. Wir führen im experimentellen Theil meistens nur das Verfahren an, das die besten Ausbeuten liefert

Die Oxydationen wurden in einem kupfernen Kessel von ca. 3 L Inhalt ausgeführt. Derselbe ist mittels einer durch Klemmschrauben leicht zu befestigenden Haube verschlossen. Dieselbe besitzt drei Oefnungen, durch die Rückflusskühler, Rührer und Thermometer führen. Handelte es sich um die Verwendung von grösseren Flüssigkeitsmengen, so wurden Blechflaschen oder Blechkannen benutzt. Bei Verwendung derartiger Metallgefässe findet das beim Arbeiten in Glasgefässen eintretende lästige Stossen der Flüssigkeit nicht statt.

#### Experimenteller Theil.

##### Benzoësäure.

20 g Toluol, 1.5 L Wasser werden in dem beschriebenen Kupferkessel auf 95° erhitzt, und allmählich bei dieser Temperatur 69 g Kaliumpermanganat eingetragen. Dasselbe wird im Anfang rasch, später langsam verbraucht. Nach ca. 8 Stunden ist die Lösung entfärbt. Man destillirt dann das unverbrauchte Toluol ab (1.5 g), giesst nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit durch ein Saugfilter, kocht den zurückbleibenden Braunstein zwei Mal mit je 200 cem Wasser aus und saugt denselben schliesslich ab. Aus der stark concentrirten Lauge konnten mittels Salzsäure 22 g Benzoësäure (90 pCt. der Theorie) ausgefällt werden. Dieselbe war völlig rein und schmolz bei 122°.

##### 1.3-Benzoldicarbonsäure.

Beim Erhitzen von 20 g *m*-Xylol mit 2 L Wasser auf 95° und allmählicher Hinzugabe von 119.2 g Kaliumpermanganat trat nach 17—19-stündigem Erhitzen völlige Entfärbung ein. Aus dem Reactionsproduct wurden 4 g *m*-Xylol zurückerhalten und 23.5 g Isophtalsäure (95 pCt. der Theorie) gewonnen. Dieselbe schmilzt scharf bei 348.5°, löst sich gut in Alkohol und Eisessig, schwierig in siedendem Wasser und wird von Aether, Benzol und Ligroin nicht aufgenommen.

$C_8H_6O_4$ . Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.49, » 3.65.

Diese Darstellungsmethode giebt bessere Ausbeuten als das Chromsäureverfahren, und ist einfacher als die von Villiger<sup>1)</sup> angegebene Methode mittels Dibromxyloil.

#### 1.3.5-Benzoltricarbonsäure.

Die Oxydation eines Gemisches von 20 g Mesitylen und 2 L Wasser mittels 158 g Kaliumpermanganat bei ca. 95° dauert 25—26 Stdn. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Lösung entfärbt. Hierbei wurden 18 g Trimesinsäure erhalten und 2 g Mesitylen wiedergewonnen. Die Trimesinsäure schmilzt scharf bei 380° corr., ist leicht in siedendem Wasser, gut in Alkohol und nicht in Benzol, Aether und Chloroform löslich. Die Säure besitzt also die von Fittig<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften.

Die bei der Oxydation erhaltene rohe Säure gab direct bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_9H_6O_6$ . Ber. C 51.43, H 2.85.  
Gef. » 52.00, » 2.88.

#### 4-Chlorbenzol-1.3-dicarbonensäure.

Diese Säure entsteht am besten beim Erhitzen von 14 g Chlorxyloil mit einer Lösung von 64 g Kaliumpermanganat und 25 g Magnesiumsulfat in 1.5 L Wasser, bis zur völligen Entfärbung. Es wurden 6 g Chlorisophtalsäure erhalten und 2 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Die Chlorbenzoldicarbonensäure ist rein, da ihre wässrige Lösung durch Ferrichlorid nicht gefärbt wird. (Abwesenheit von Oxyisophtalsäure.) Sie ist löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in schönen, weissen Krystallnadeln, die bei 294.5° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform.

$C_8H_5O_4Cl$ . Ber. Cl 17.70. Gef. Cl 17.70.

Claus<sup>3)</sup> will durch Oxydation von Chlor-*m*-acetyltoiuol ebenfalls 4-Chlorisophtalsäure erhalten haben, beschreibt dieselbe aber als Pulver, das noch nicht bei 340° schmilzt. Diese Substanz dürfte wohl etwas anderes gewesen sein, da Claus dieselbe zudem nicht analysirt hat.

#### 2-Nitro-1-benzoësäure.

Die Oxydation von *o*-Nitrotoluol kann unter Verwendung von geringeren Wassermengen vorgenommen werden. Beim allmählichen Eintragen von 43 g Kaliumpermanganat in eine auf 95° erwärmte

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 256 [1893].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 141, 143 [1867].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 43, 358 [1891].

Emulsion von 20 g *o*-Nitrotoluol und 1.5 L Wasser trat bereits nach zweistündigem Erwärmen völlige Entfärbung ein. Es wurden 17.5 g *o*-Nitrobenzoesäure erhalten (90 pCt. der Theorie) und 3.8 g *o*-Nitrotoluol zurückgewonnen.

Wir haben ferner die drei Toluidine in die entsprechenden Aminobenzoësäuren verwandelt, und zwar versuchten wir zuerst, die Formyl-derivate der Oxydation zu unterwerfen. Jedoch wurden dieselben von den Permanganaten völlig verbrannt, und wir schützten die Aminogruppen daher durch den Acetylrest. Die Oxydationen verlaufen ausserordentlich glatt, sowohl bei Verwendung von Calcium- als auch von Kalium-Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat. Weniger reine Producte entstehen ohne Zusatz von Magnesiumsulfat, und die Ausbeuten werden wieder besser, wenn man Kohlensäure während der Oxydation einleitet.

#### 2-Acetaminobenzol-1-carbonsäure.

Eine Lösung von 7.5 g Acetyl-*o*-toluidin in 1.5 L Wasser wird auf 90–95° erhitzt und unter Rühren allmählich mit 28 g Calciumpermanganat (1.5 Mol.) versetzt. Nach 4 Stunden ist die Flüssigkeit entfärbt. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich bei starker Concentration 9.1 g (91 pCt. der Theorie) acetylanthranilsaures Calcium aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer in siedendem.

$(C_9H_8O_3N)_2Ca$ . Ber. Ca 10.10. Gef. Ca 10.09.

Verwendet man zur Oxydation nur ein Mole.-Gew. Calciumpermanganat, so erhält man nur eine Ausbeute von 88 pCt, während ein kleiner Theil der Acetylverbindung unverändert bleibt. Die Acetylanthranilsäure wird am besten aus dem Calciumsalz durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure gewonnen, da verdünnte Salzsäure leicht verseifend wirkt. Die so gewonnene Säure zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt von 186.5° corr. und alle von Döbner und Müller<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

Aus 7.5 g Acetyl-*o*-toluidin, gelöst in 1 L Wasser, und 15.8 g Kaliumpermanganat wurden nur 4.8 g Acetylanthranilsäure gewonnen, neben 1 g unverändertem Ausgangsmaterial.

Arbeitet man dagegen in verdünnterer Lösung und verwendet 23.7 g (3 Mol.) Kaliumpermanganat, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 5.8 g Säure neben 0.6 g Acetoluidin.

Leitet man aber während der Dauer des Versuches Kohlensäure in die Flüssigkeit ein, so steigt die Ausbeute auf 7.8 g Acetylanthranilsäure. (87 pCt. der Theorie.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 3077 [1882].

Schliesslich erhielten wir aus 7.5 g *o*-Acettoluid, 1.5 L Wasser, 15.4 g Magnesiumsulfat<sup>1)</sup> und 21 g Kaliumpermanganat 8.2 g reine Acetyl-anthranilsäure (90 pCt. der Theorie).

$C_9H_9O_3N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.85.

### 3-Acetaminobenzol-1-carbonsäure.

7 g *m*-Acettoluid werden in 1 L Wasser gelöst und unter Rühren mit 17.5 g Calciumpermanganat bei ca. 95° versetzt. Nach beendigter Umsetzung wird aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung die *m*-Acetaminobenzoësäure durch Zusatz von Eisessig abgeschieden (7.5 g). Sie bildet ein weisses Krystallpulver, das die von Förster<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften besitzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 250° corr.

$C_9H_9O_3N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.90.

### 4-Acetaminobenzol-1-carbonsäure.

Bei der Oxydation von *p*-Acettoluid sind die Ausbeuten sowohl mit Calciumpermanganat, als auch mit Kaliumpermanganat vorzüglich. Ein Zusatz von Magnesiumsulfat oder Einleiten von Kohlensäure ist nicht nöthig.

Aus 5 g *p*-Acettoluid, 1 L Wasser und 12.7 g Calciumpermanganat erhielten wir beim Ansäuern der entfärbten, filtrirten, stark concentrirten Lösung mit Salzsäure 5.9 g *p*-Acetaminobenzoësäure (98 pCt. der Theorie).

Verwendet man an Stelle des Calciumpermanganates 16 g Kaliumpermanganat und verfährt im Uebrigen auf dieselbe Art und Weise, so entstehen 6 g *p*-Acetaminobenzoësäure (99 pCt. der Theorie)

Die rohe Säure schmilzt direct bei 256.5° (Hofmann giebt 250° an).

### 5-Nitro-2-acetaminobenzol-1-carbonsäure.

Die Säure bildet sich sehr leicht durch Oxydation des bei 151° schmelzenden 4-Nitro-2-acetaminotoluols mit Calcium- oder Kaliumpermanganat.

5 g Nitroacettoluid werden in 1 L Wasser gelöst und bei 95° unter Rühren mit 9.4 g Calciumpermanganat allmählich versetzt. Nach 3–3½ Stunden ist das Oxydationsmittel aufgebraucht. Aus der stark eingeeengten, schwach gelben Lauge scheidet verdünnte Salzsäure die Nitroacetaminobenzoësäure in schwach gelben Krystallen aus (5.5 g, 96 pCt. der Theorie).

$C_9H_8O_5N_2$ . Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.

Gef. » 48.45, » 3.82, » 12.57.

<sup>1)</sup> Der Zusatz von Magnesiumsulfat bei der Oxydation von empfindlichen Substanzen wurde zuerst von Lossen (Ann. d. Chem. 201, 369 [1880]) vorgeschlagen und später im D. R.-P. No. 94629 angewendet.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 117, 165 [1861].

Die 5-Nitro-2-acetaminobenzoësäure löst sich in siedendem Wasser mit schwach gelber Farbe; beim Erkalten der Lösung scheidet sich die Säure wieder in schwach gelben Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 221°, sind löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin. H. Seidel und J. C. Bittner <sup>1)</sup> geben für die gleiche, auf andere Weise gewonnene Säure den Schmp. 214—216° an.

Die 5-Nitro-2-aminobenzol-1-carbonsäure entsteht durch einstündiges Erhitzen von 1.8 g der vorstehenden Acetylverbindung mit 5 ccm Alkohol und 20 ccm starker Salzsäure. Nach dem Verjagen der Salzsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade fällt man die Nitroanthranilsäure mit Natriumacetatlösung aus (1.4 g). Die Säure schmilzt, übereinstimmend mit den Angaben von Rhalis <sup>2)</sup>, bei 269.5°; Hübner <sup>3)</sup> giebt 263° und H. Seidel und J. C. Bittner <sup>4)</sup> geben den sicherlich zu hohen Schmp von 280° an.

$C_7H_6O_4N_2$ . Ber. C 46.15, H 3.39, N 15.38.  
Gef. » 46.50, » 3.57, » 15.34.

Die Eigenschaften der Säure stimmen mit den von den angeführten Autoren angegebenen überein. Sie krystallisirt in gelben Nadeln und ist in warmem Wasser löslich. Die Lösung schmeckt süß. Alkohol löst die Verbindung leicht, Chloroform und Benzol lösen schwierig auf.

#### 2.4-Diacetaminobenzol-1-carbonsäure.

Die Herstellung vorstehender Säure gelingt am besten durch Oxydation des 2.4-Diacetaminotoluols mit Calciumpermanganat. Verwendet man Kaliumpermanganat und leitet Kohlensäure ein, so ist die Ausbeute geringer und das Reactionsproduct weniger rein.

20 g 2.4-Diacetaminotoluol wurden in 2-L Wasser gelöst und bei 95° unter stetigem Rühren 35.7 g Calciumpermanganat langsam hinzugefügt. Nachdem das Oxydationsmittel aufgebraucht ist, fällt man aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung die Diacetaminobenzoësäure durch Zusatz von Essigsäure aus (17 g).

Bei Verwendung von 37.4 g Kaliumpermanganat und unter Einhalten der obigen Versuchsbedingungen entstanden 12 g weniger reine Diacetaminobenzoësäure, die durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen der filtrirten Lösung mit Essigsäure von 3.5 g unverändertem Diacetaminotoluol getrennt wurden.

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 13, 435 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 148, 112 [1868]; <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 195, 21 [1897].

<sup>4)</sup> Monatsh. für Chem. 13, 435 [1902].

Die 2.4-Diacetaminobenzoësäure schmilzt bei 261°, bildet weisse Krystallnadeln, die gut in heissem, wenig in kaltem Wasser und Eisessig löslich sind. Alkohol nimmt die Säure sehr leicht auf, dagegen lösen Benzol und Aether auch in der Siedehitze nicht.

$C_{11}H_{12}N_2O_4$ . Ber. N 11.86. Gef. N 11.81.

#### 2.4-Diaminobenzol-1-carbonsäure.

2 g Diacetaminobenzoësäure werden mit 5 g Aethylalkohol aufgekocht und allmählich mit 15 ccm reiner, concentrirter Salzsäure so lange erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz der 2.4-Diaminobenzoësäure in schwach grau gefärbten Krystallen aus, die filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und bei gelinder Temperatur getrocknet werden (1.8 g). Dieselben zersetzen sich oberhalb 200°, ohne scharf zu schmelzen. Sie sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und werden von Benzol und Chloroform nicht aufgenommen.

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$ . Ber. Cl 31.55. Gef. Cl 31.37.

Zur Darstellung der freien 2.4-Diaminobenzoësäure löst man das Chlorhydrat in wenig Wasser auf und fügt eine concentrirte, wässrige Lösung von Natriumacetat hinzu. Die Säure scheidet sich alsbald als fast farblose Krystallmasse ab, die nach dem Waschen mit wenig Wasser und Trocknen bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$C_7H_8O_2N_2$  Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. » 56.10, » 5.41, » 18.55.

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt ist auf eine geringe Beimengung von *m*-Phenylendiamin zurückzuführen.

Die 2.4-Diaminobenzoësäure zersetzt sich sehr leicht. Sie schmilzt unscharf gegen 140° und verwandelt sich beim Aufbewahren allmählich in ein dunkles Harz. Sie ist gut löslich in warmem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Die Angaben von Wurster <sup>1)</sup>, dass die Säure nicht existenzfähig ist, treffen also nicht zu.

#### 4-Acetaminobenzol-1.3-dicarbonsäure.

Hofmann <sup>2)</sup> hat diese Säure bereits durch Oxydation des *m*-Acetylylids erhalten und giebt an, dass dieselbe unscharf zwischen 270—280° schmilzt. Völlig rein und in vorzüglicher Ausbeute lässt sich diese Säure aus dem bei 129° schmelzenden Acetylylid gewinnen. 5 g desselben wurden in 1 L Wasser gelöst, bei 95° mit 23 g Calciumpermanganat oxydirt und aus der filtrirten, stark eingeeengten Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 149 [1874].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1301 [1876].

die 4-Acetaminobenzol-1.3-dicarbonssäure mit Salzsäure abgeschieden. Ausbeute 6.2 g (91 pCt. der Theorie).

$C_{10}H_9O_5N$ . Ber. N 6.27. Gef. N 6.26.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $289.5^{\circ}$ . Die Säure ist leicht in siedendem Wasser, sehr gut in Alkohol, nicht in Benzol, Aether und Ligroin löslich, besitzt also die von Hofmann angegebenen Eigenschaften.

Die Acetaminobenzoldicarbonssäure entsteht übrigens in gleich guter Ausbeute bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganats (19.7 g) auf 5 g Acetylderivat und 1 L Wasser bei Gegenwart von Kohlenensäure.

Der 4-Acetaminobenzol-1.3-dicarbonssäure-dimethylester bildet sich leicht beim Schütteln einer Lösung vorstehender Säure in Natriumcarbonat mit Dimethylsulfat. Der sich aus der alkalischen Lösung ausscheidende Dimethylester wird aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er bildet farblose Krystalle, die bei  $126^{\circ}$  schmelzen, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.

$C_{12}H_{13}O_5N$ . Ber. N 5.57. Gef. N 5.59.

#### 4-Aminobenzol-1.3-dicarbonssäure.

Die Verseifung der Acetaminobenzoldicarbonssäure gelingt, entgegen den Angaben von Hofmann, recht gut, wenn man ein Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure hierzu verwendet. 2.4 g Säure werden mit einem Gemisch von 10 ccm Alkohol und 15 ccm concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Chlorhydrat aus, das beim Zersetzen mit Natriumacetatlösung die reine, farblose 4-Aminoisophtalsäure liefert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $328-329^{\circ}$ . Alkohol und Eisessig nehmen dieselbe in der Wärme reichlich auf. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von R. Loewenherz<sup>1)</sup> überein.

$C_8H_7O_4N$ . Ber. N 7.73. Gef. N 7.68.

#### 3-Methoxybenzol-1-carbonsäure.

Die verschiedenen Derivate des *m*-Kresols, wie das Acetyl- oder Benzoyl-Derivat, werden sowohl von Kalium-, als auch von Calcium-Permanganat völlig verbrannt. Nur das *m*-Methoxykresol lässt sich leicht zur Methoxybenzoessäure oxydiren.

20 g *m*-Kresol werden in 26 ccm 30-procentiger Natronlauge gelöst, mit 23 ccm Dimethylsulfat versetzt und kräftig durchgeschüt-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2795 [1892].



telt. Die Temperatur stieg hierbei auf 50—60°, und nach dem Erkalten konnte das gebildete Alkylierungsproduct (22 g) leicht abgetrennt werden.

Für die Oxydation wurden 10 g *m*-Methoxykresol mit 1.5 L Wasser auf 95° erhitzt und unter Rühren mit 20 g Kaliumpermanganat oxydirt. Nach 5—6-stündigem Erwärmen ist die Lösung entfärbt. Durch Wasserdampf wurden 3 g unverbrauchtes Methoxykresol abgeblasen und aus der filtrirten, concentrirten Lösung 7.5 g *m*-Methoxybenzoesäure gewonnen. Dieselbe schmilzt bei 110° und stimmt in allen Eigenschaften mit der nach anderen Methoden dargestellten Säure überein.

#### Phtalonsäure und Phtalsäure.

Bei der Oxydation des Naphtalins kann man sehr gut die verschiedenartige Wirkung von Kalium- und Calcium-Permanganat, sowie den Einfluss der Verdünnung beobachten.

Während Graebe und Trümper<sup>1)</sup> aus 100 g Naphtalin, 6.2 L Wasser und 625 g Kaliumpermanganat 95 g Phtalonsäure neben 10 g Phtalsäure erhielten, entstanden aus 20 g Naphtalin, 1.5 L Wasser und 170 g Calciumpermanganat nur 15 g Phtalsäure, während 6.5 g Naphtalin zurückgewonnen werden konnten. Phtalonsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das Calciumpermanganat wirkt in Folge seiner grossen Löslichkeit sofort zu energisch ein und oxydirt die gebildete Phtalonsäure weiter zu Phtalsäure.

Verwendet man dagegen Kaliumpermanganat und setzt noch Kaliumhydroxyd hinzu, um die Reaction zu mässigen, so kann man fast theoretische Ausbeuten erhalten.

30 g Naphtalin werden in einer Blechflasche mit 4 L Wasser, 225 g Kaliumpermanganat und 10 g Kaliumhydroxyd bis zur Entfärbung erhitzt, was ca. 7 Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf wird 1 g unverbrauchtes Naphtalin mit Dampf abgeblasen, vom Braunstein abfiltrirt, mit 113.7 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand konnten mit Aether 46 g Säure extrahirt werden, die aus 40.2 g Phtalonsäure und 5.2 g Phtalsäure bestand.

Sehr schön gelingen auch die Oxydationen von Chinoliniumverbindungen zu den entsprechenden Anthranilsäurederivaten

#### 2-Methylformylaminobenzol-1-carbonsäure.

15 g Chinolin werden mit 50 ccm Aether verdünnt, mit 17 g Dimethylsulfat versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erwärmt; nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 370 [1898].

dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand in Wasser gelöst und einige Male mit verdünnter Salzsäure eingedampft, um die Methylschwefelsäure völlig zu verseifen. Der Rückstand wird dann in einer geräumigen Porzellanschale mit 1.5—2 L Wasser verdünnt, mit gepulverter Kreide neutralisirt und unter Rühren mit 72 g Calciumpermanganat bei ca. 60° versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb, und unter lebhafter Reaction ist die Oxydation nach ca. 20 Minuten beendet. Aus der filtrirten, farblosen, sehr stark concentrirten Lösung scheidet verdünnte Salzsäure die Methylformylanthranilsäure in fast farblosen Krystallblättchen aus. (20.1 g, 96 pCt. der Theorie.)

$C_9H_9O_3N$ . Ber. C 60.36, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.58, » 5.35, » 7.80.

Die Methylformylanthranilsäure schmilzt bei 168.5—169°, ist gut löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser. Alkohol löst dieselbe sehr leicht, Chloroform, Benzol und Aether lösen dagegen weniger gut. In Ligroin ist dieselbe unlöslich.

#### 2-Methylaminobenzol-1-carbonsäure.

Durch Kochen des vorstehenden Formylderivates mit verdünnter (10-proc.) Salzsäure lässt sich leicht nach dem Verjagen der Salzsäure, die Methylantranilsäure mit Natriumacetatlösung als schwach graufärbtes Krystallpulver ausfällen. Die Säure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 182° (Fortmann<sup>1)</sup>) giebt 179° an) und ist gut löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether.

$C_8H_9O_2N$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.36.

#### 2-Formyläthylaminobenzol-1-carbonsäure.

15 g Chinolinumbromäthylat wurden in 2 L Wasser gelöst, mit 46.5 g Calciumpermanganat bei ca. 60° oxydirt und die Formyläthylaminobenzoësäure aus der Oxydationsflüssigkeit in bekannter Weise gewonnen. Die Säure schmilzt bei 119.5°, wird leicht von siedendem Wasser aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder aus. Alkohol, Benzol und Aether lösen dieselbe ebenfalls gut auf. In Ligroin ist sie selbst in der Siedehitze schwer löslich.

$C_{10}H_{11}O_3N$ . Ber. N 7.25. Gef. N 7.28.

#### Harnstoff.

Auch die Oxydation von Kaliumcyanid zu Kaliumcyanat nach der von J. Volhard<sup>2)</sup>) angegebenen Methode mittels Kaliumpermanganat giebt bessere Ausbeuten, wenn man mit verdünnteren Lösungen und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 500 [1893].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 259, 378 [1890].

bei niedriger Temperatur arbeitet. 20 g Cyankalium werden in 300 ccm Wasser gelöst und innerhalb 3—4 Stunden bei einer 5° nicht überschreitenden Temperatur mit einer Lösung von 33 g Kaliumpermanganat in 1 L Wasser oxydirt. Die filtrirte Lösung wurde mit 35 g Ammoniumsulfat versetzt und bei gelinder Temperatur zur Trockne verdampft.

Aus dem Rückstand konnten durch Auskochen mit Alkohol direct 12 g Harnstoff vom Schmp. 134° gewonnen werden, neben 6.9 g, die zwischen 125—128° schmolzen. Die letztere Fraction lieferte 12 g Harnstoffnitrat, das 5.8 g Harnstoff entspricht. Die Gesamtausbeute betrug also 17.8 g (96 pCt. der Theorie).

Genf, Mai 1903. Universitätslaboratorium.

### 322. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber einige Naphtophenoxazinderivate.

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Die von uns vor etwa 6 Jahren mitgetheilte Darstellungsmethode von Isorosindonen<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Nitrosophenol auf secundäre  $\beta$ -Naphtylaminbasen ist, wie zu erwarten, auch zur Synthese von Oxazonen brauchbar, wenn man an Stelle der Naphtylaminbasen  $\beta$ -Naphtol verwendet.

Während also *p*-Nitrosophenol auf Phenole meist unter Bildung von Liebermann'schen Farbstoffen (Indophenolen) reagirt, tritt beim  $\beta$ -Naphtol die Reactionsfähigkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffes zu Tage, und es entstehen Naphtoxazone, die den einfachen Meldola'schen Farbstoffen entsprechen. Immerhin verläuft die Einwirkung des Nitrosophenols auf  $\beta$ -Naphtol nicht so glatt wie die Isorosindonreaction, da auch in diesem Falle nicht unbeträchtliche Mengen alkalilöslicher Farbstoffe vom Charakter der Indophenole entstehen.

#### *p*-Nitrosophenol und $\beta$ -Naphtol bei Gegenwart von Chlorzink.

37 g *p*-Nitrosophenol und 29 g  $\beta$ -Naphtol wurden mit 300 ccm Eisessig übergossen und nach und nach 70—80 g wasserfreies Chlorzink zugegeben. Die Reaction beginnt alsbald unter Braunfärbung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2757 [1896]; 31, 300, 2477 [1898]; 33, 1485 [1900]; 34, 940 [1901].