

Die fehlerhaften Ergebnisse des Hrn. Ehrenfeld sind wie erwähnt zum Theil auf die fehlerhafte Wahl eines Vergleichsstoffes zurückführbar, zum Theil hängen sie vielleicht mit zu scharfem Trocknen der Bernsteinsäure zusammen<sup>1)</sup> Eine andere Fehlerquelle liegt aber in der unzulässigen und bei derartigen Versuchen geradezu unbegreiflichen Verwendung von Kalilauge, die stets kohlenensäurehaltig ist. Deshalb wird in Siedehitze weniger Kalilauge verbraucht, weil auch das Carbonat sich an der Neutralisation der Säure betheiligt; die Versuchsergebnisse des Hrn. Ehrenfeld werden also dadurch noch unverständlicher.

Hr. Ehrenfeld beruft sich auch auf Versuche von Degener, die aber gerade bei Bernsteinsäure von den seinigen abweichen. Im übrigen stehen die Versuche Degener's<sup>2)</sup> mit Citronensäure und Weinsäure im Widerspruche mit den hier gemachten Erfahrungen, und für die Aepfelsäure wird wohl keine Ausnahme gelten.

Degener hat übrigens auch mit Kalilauge titirt, und eine Angabe über die als Vergleichsstoff dienende Titersubstanz fehlt, sodass eine Würdigung der Versuche nicht möglich ist.

Hrn. Ehrenfeld's Versuche über das Leitvermögen malonsaurer und bernsteinsaurer Salze wollen wir nicht kritisiren, an ihre Beweiskraft aber glauben wir nicht.

Dies — abgesehen von allem anderen — schon deshalb, weil die Genauigkeit der maassanalytischen Messung in diesem Falle wohl mindestens eben so gross ist wie die Messung der Leitfähigkeit.

Leipzig, am 23. November 1903. Phys.-chem. Inst. der Univ.

#### 694. H. Bechhold: Ein Condensationsproduct von Indoxylsäure und Nitrosoantipyrin.

[Aus dem Kgl. Institut für experimentelle Therapie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

In einer früheren Untersuchung haben P. Ehrlich und F. Sachs<sup>3)</sup> die leichte Condensirbarkeit von aromatischen Nitrosobasen mit Methylenverbindungen nachgewiesen, und Fr. Pröscher<sup>4)</sup>, sowie F. Sachs und H. Barschall<sup>5)</sup> haben die Anwendbarkeit der Methode in verschiedener Hinsicht dargethan. Einen neuen Beitrag hierzu, der

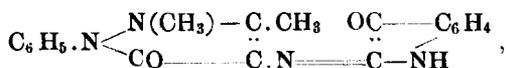
<sup>1)</sup> Die Säure wird hier seit über 12 Jahren mit zur Titerstellung verwendet, aber nur bei 60° getrocknet (Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 107).

<sup>2)</sup> Festschrift d. Herzogl. Techn. Hochsch. Braunschweig 1897, 453.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 2341 [1899]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 1436 [1902].

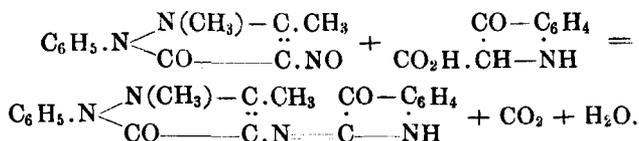
<sup>5)</sup> Diese Berichte 35, 1437 [1902].

auch für die Constitution der in Betracht kommenden Körper, sowie wegen der Kohlensäureabspaltung von Interesse ist, bietet die Condensation von Nitrosoantipyrin mit Indoxylsäure. Bringt man molekulare Mengen der beiden Substanzen in alkoholischer Lösung zusammen und erwärmt, so setzt sich das Aufkochen der Lösungen auch nach Entfernung der Wärmequelle fort, und die vorher grünrothe Farbe schlägt in rothbraun um. Man gewinnt eine broncepulverartige, in braunen Flittern krystallisirende Substanz, die durch verdünnte Schwefelsäure in Isatin und Aminoantipyrin gespalten wird. Das Condensationsproduct ist eine ganz schwache Base, die mit Pikrinsäure ein Salz bildet, während starke Säuren eine Zerlegung bewirken. Aus der Entstehung, den Spaltungsproducten und Eigenschaften ergibt sich, dass der Körper das  $\alpha$ -[1-Phenyl-2.3-dimethylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-imid des Isatins,



ist, ein Analogon zu dem von Geigy & Co. in verschiedenen Patenten beschriebenen Isatin- $\alpha$ -Anilid.

Die Reaction erklärt sich auf das ungezwungenste bei folgender Formulirung der Indoxylsäure:



#### Experimenteller Theil.

Darstellung und Eigenschaften des  $\alpha$ -[1-Phenyl-2.3-dimethylpyrazolon-(5)-yl-(4)]-imid des Isatins.

4.3 g Nitrosoantipyrin in 200 ccm Alkohol, 3.5 g Indoxylsäure in 150 ccm Alkohol gelöst, kochend zusammengegossen, noch ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und durch einen Heisswassertrichter filtrirt. In der Kälte scheiden sich Krystallfitter aus, die man abfiltrirt; mit dem Filtrat oder mit frischem Alkohol laugt man den Rückstand im Heisswasserfilter kochend aus, filtrirt durch einen Heisswassertrichter und sammelt wieder die sich in der Kälte ausscheidenden Krystallfitter. Durch häufige Wiederholung dieser Operation gewinnt man bis ca. 35 pCt. des theoretisch gebildeten Condensationsproducts. Als unlöslicher Rückstand bleibt schliesslich eine amorphe Masse, die erhebliche Mengen Indigo enthält, während sich in der Mutterlauge braunrothe Schmierer befinden, welche die

Krystallisation erschweren. Durch nochmalige Umkrystallisation des Condensationsproducts aus Alkohol erhält man dasselbe analysenrein. Nebenbei sei erwähnt, dass die geschilderte Condensation in Benzol nicht vor sich geht.

Das Condensationsproduct bildet braune, metallisch glänzende Flieder vom Schmp. 269° (corr.) unter Zersetzung.

Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Die Lösungen sind braunroth. Das Product ist löslich in Essigsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser zum grössten Theil aus. Giesst man seine alkoholische Lösung in reines Wasser und vertreibt durch längeres Kochen sämmtlichen Alkohol, so bleibt doch ein Theil des Farbstoffs in Lösung (vielleicht als colloïdale Lösung). Die Lösungen färben thierische Faser (Wolle, Seide) schön braun. Die Substanz sublimiert unter theilweiser Zersetzung.

0.1836 g Sbst.: 0.4603 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 22.91 ccm N (20°, 775.5 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.67, H 4.82, N 16.87.  
Gef. » 68.37, » 5.06, » 17.12.

Pikrat. Eine warme, alkoholische Lösung von 0.32 g des obigen Condensationsproducts wurde mit einer alkoholischen Lösung von 0.22 g Pikrinsäure (molekulare Mengen) gemischt, etwas eingedunstet und mit Benzol versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Die Substanz bildet braune Krystalle und schmilzt bei 174—176° (corr.) unter Zersetzung.

Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol.

0.1714 g Sbst.: 26.41 ccm N (19°, 773 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O<sub>9</sub>. Ber. N 17.6. Gef. N 18.1.

Aus der Bildung eines Pikrats ergibt sich, dass der Körper basische Eigenschaften hat. Es war nun von Interesse, zu prüfen, ob er auch mit Mineralsäuren, wenn auch nur vorübergehend, salzartige Verbindungen eingeht. Die nachstehenden Darlegungen zeigen, dass dies bei Salzsäure nicht der Fall ist, dass aber auch keine sofortige Spaltung eintritt.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung einen Tropfen concentrirter Salzsäure, so geht die rothbraune Färbung in eine schmutzig grüngelbe über; setzt man nun Natronlauge zu, so tritt nicht die ursprüngliche rothbraune Färbung bzw. Fällung auf (was bei Bildung eines Salzes hätte eintreten müssen), sondern eine weinrothe Färbung, die erst nach längerer Zeit abblasst.

Die Rothfärbung rührt nicht von Isatin her (in Folge einer event. Spaltung), da sie beim Verdünnen mit Wasser und bei kurzem Erwärmen nicht verschwindet. Auch Aminoantipyrin giebt die Färbung nicht. Es tritt somit vor der Spaltung eine Zwischenreaction auf.

Spaltung des Condensationsproducts mit Schwefelsäure.

2 g Substanz wurden in 100 ccm zehnpcentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und im Heisswassertrichter filtrirt. Aus dem gelbrothen Filtrat scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren die gelbrothe Farbe des Isatins zeigen. Schmp. 200<sup>o</sup> (corr.) (nach Beilstein 200—201<sup>o</sup>).

Die Lösung giebt die Thiophenreaction.

Durch Fällen der warmen, wässrigen Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin wurde Isatinphenylhydrazin erhalten.

Aus obigem Filtrat wurde der Rest des Isatins durch Ausschütteln mit Aether entfernt, dann mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Da die erhaltene grünliche Schmiere nicht erstarrte, wurde Salzsäure zugesetzt und durch Umkrystallisiren schöne gelbliche Zwillingskrystalle erhalten von Eigenschaften und Schmelzpunkt wie das von Knorr und Stolz<sup>1)</sup> beschriebene salzsaure Aminoantipyrin. Mit Natronlauge und Chlorkalklösung giebt es die von Knorr und Stolz<sup>2)</sup> beschriebene hellrothe Färbung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde ein Theil der ursprünglichen eingedunsteten Benzollösung in Alkohol gelöst, mit Essigsäure und Benzaldehyd versetzt. Die erhaltenen Krystalle stimmen, bis auf die mehr grünliche Färbung, mit dem von Knorr und Stolz beschriebenen Benzyliden-aminoantipyrin<sup>3)</sup> überein.

Eine Differenz ergab sich bei dem Pikrat des Aminoantipyrins, die sich aber, wie aus dem Folgenden hervorgeht, aufklärte. Ein Theil der ursprünglichen Benzollösung wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt und die sich ausscheidende Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

Die schön orange- bis gold-gelben Krystalle zeigten nach vorherigem Sintern einen Schmelzpunkt von 183<sup>o</sup> (corr.) und zersetzten sich beim Schmelzen.

Das von Knorr und Stolz erhaltene Pikrat schmilzt bei 144<sup>o</sup> und ist, wie ich einer von Hrn. Prof. Knorr freundlichst überlassenen Probe entnehme, mehr hellgelb.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 293, 56.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 293, 60.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 293, 61.

Die HHrn. Knorr und Stolz haben ihr Pikrat durch Fällen einer wässrigen Aminoantipyrinlösung mit 1-proc. wässriger Pikrinsäurelösung erhalten. Als ich mit einer mir von Hrn. Prof. Knorr in liebenswürdiger Weise überlassenen Probe von Aminoantipyrin ein Pikrat nach meiner Methode herstellte, erhielt ich ebenfalls die Substanz vom Schmp. 183—184°.

Bei der Spaltung des Condensationsproducts mit verdünnter Schwefelsäure entstehen somit Isatin und Aminoantipyrin.

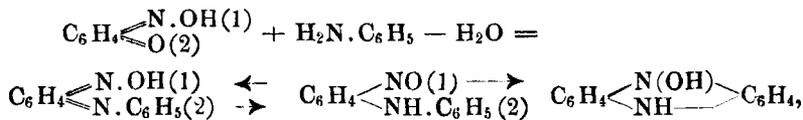
695. A. Wohl: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Nitrobenzol und Anilin bei Gegenwart von Alkali.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 23. November 1903.)

Bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit Anilin unter Zugabe von Alkali entsteht ausser Azobenzol in beträchtlicher Menge je nach der Reactionstemperatur Phenazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_4$ , oder Phen-

azin-*N*-oxyd,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} C_6H_4$ <sup>1)</sup>). Die Reaction wurde so erklärt,



das bei der Wasserabspaltung Phenazin, bei der Oxydation durch überschüssiges Nitrobenzol Phenazin-*N*-oxyd liefert.

Die Umlagerung des Nitrobenzols in *o*-Nitrosophenol wird von einer quantitativ zurücktretenden Umlagerung in *p*-Nitrosophenol begleitet, die sich bei Abwesenheit von Anilin durch die Bildung geringer Mengen *p*-Nitrosophenol kennzeichnet<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Wohl und W. Aue, diese Berichte 34, 2442 [1901].

<sup>2)</sup> A. Wohl, diese Berichte 32, 3486 [1899]. <sup>3)</sup> A. Wohl, l. c.