

Da die verseiften Rückstände schon in 40–50-proc. Alkohol löslich waren, verbot sich das Auswaschen derselben; demgemäss konnte die gebundene Schwefelsäure in ihnen nicht bestimmt werden. Der Werth für Essigsäure in dem Product a) ist wahrscheinlich zu niedrig, da das Product in Berührung mit dem Alkohol gelatinös wurde, sich zusammenballte und dem Eindringen des Verseifungsmittels widerstand.

III. Obere Reihen.

Es wurden zwei verschiedene Präparate analysirt, welche die folgenden Zahlen geben:

	Präparat I.	Präparat II.
Procentuale Menge des Cellulosederivats, das in dem feuchten Präparat vorhanden war (Trockengewicht — Chlornatrium, letzteres berechnet aus dem Aschengehalt des Sulfats)	20.2 pCt.	23.9 pCt.
Normale hygroskopische Feuchtigkeit, berechnet auf das Cellulose-Derivat	—	17.8 „
Reaction	neutral	neutral
Gebundene Schwefelsäure, berechnet auf das Cellulose Derivat	25.8 pCt.	24.5 pCt.
Essigsäure, durch Verseifung gefunden (berechnet als $\text{CH}_3\text{.COOH}$ auf das Cellulose-Derivat)	49.2 „	49.8 „

London, 4. October 1905.

606. W. Borsche und G. Gahrz:

Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. VII. 3.5-Dinitro-salicylsäureäthylester und Cyankalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. October 1905.)

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf 3.5-Dinitrosalicylsäureester hat der Eine von uns zusammen mit E. Böcker bereits in der 5. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren¹⁾ eine kurze Notiz veröffentlicht. Wir haben inzwischen die bei dieser Reaction entstehende Purpursäure, die sich vor den bisher bekannt gewordenen verwandten Verbindungen durch ihre Beständigkeit auszeichnet, etwas eingehender untersucht, und dabei einige neue Beobachtungen gemacht, über die wir im Folgenden berichten wollen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche verschafften wir uns nach der an früherer Stelle bereits gegebenen Vorschrift. Nur fanden wir es vortheilhaft, statt 10 g immer nur 2–3 g Dinitrosalicylsäure-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1843 [1904].

ester mit Cyankalium zu reduciren. Der rohe Cyan-hydroxylaminonitro-oxy-benzoësäureäthylester kann durch Krystallisation aus Aethylalkohol gereinigt werden und bildet dann rothbraune Blättchen vom Schmp. 186°.

Wenn man den Ester mit frisch destillirtem Anilin verreibt, erhält man eine in rothen Nadeln krystallisirende Anilinverbindung desselben, die aber ziemlich unbeständig und darum zu seiner Charakterisirung nicht besonders geeignet ist. Mit reinem Alkohol erwärmt, zerfällt sie theilweise wieder in die Componenten. Aus einem Gemisch gleicher Mengen Alkohol und Anilin lässt sie sich dagegen unverändert umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 132—133°.

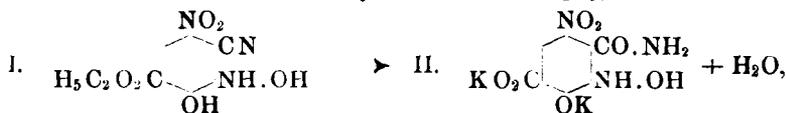
0.1043 g Sbst.: 0.2032 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₆N₄. Ber. C 53.29, H 4.48.

Gef. » 53.10, » 4.91.

Während die Purpursäuren aus 2.4-Dinitrophenol und 3.5-Dinitrokresol-(2) beim Erwärmen mit Alkalilauge rasch völlig zersetzt werden, lässt sich aus dem Cyan-hydroxylamino-nitro-salicylsäureester, wenn man in geeigneter Weise verfährt, ohne besondere Schwierigkeit ein wohlcharakterisirtes Verseifungsproduct gewinnen. Und zwar wird bei der Verseifung nicht nur Alkohol abgespalten, sondern gleichzeitig auch ein Molekül Wasser an die Cyangruppe angelagert, es entsteht das

neutrale Kaliumsalz der 4-Carbamido-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-benzoësäure [II],



aus dem durch Phosphorsäure oder wässrige, schweflige Säure¹⁾ leicht die freie Säure erhalten werden kann.

2 g Cyan-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäureäthylester-kalium wurden in 15 ccm zehnpromcentiger Kalilauge suspendirt und gelinde gekocht, bis völlige Lösung eingetreten war. Dann wurde filtrirt, erkalten gelassen und das ausgeschiedene Salz noch einmal aus wenig Wasser, in welchem es sich sehr leicht mit dunkelrother Farbe löst, um-

¹⁾ Wir haben gelegentlich einiger, übrigens ohne Erfolg gebliebener Versuche, die Purpurate durch Behandlung mit Schwefligsäure in substituirte Phenylsulfaminsäuren resp. Amidobenzolsulfosäuren überzuführen (cf. über diese Reaction Bamberger, diese Berichte 30, 654, 2274 [1897]), gefunden, dass schweflige Säure eher conservirend wie zersetzend auf die aromatischen Purpursäuren einwirkt, und daher ein sehr geeignetes Mittel ist, sie in freiem Zustande zu gewinnen.

krystallisirt. Es bildet dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle, die, nach den Analysenresultaten, ein Molekül Krystallwasser enthalten:

0.1149 g Subst.: 0.1155 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.1165 g Subst.: 12.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1496 g Subst.: 0.0731 g SO₄K₂.

C₈H₇O₇N₃K₂. Ber. C 27.13, H 2.01, N 12.09, K 22.27.
Gef. » 27.41, » 2.73, » 12.17, » 21.99.

Die freie Säure,

Carbamido-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäure,

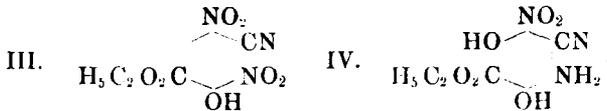
scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung in blutrothen Nadeln, Schmp. 187—188°, ab. Aether nimmt nur wenig davon auf, Eisessig scheint sie beim Erwärmen zu zersetzen.

0.1117 g Subst.: 0.1529 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1080 g Subst.: 15.4 ccm N (14°, 744 mm).

C₈H₇O₇N₃. Ber. C 37.33, H 2.74, N 16.38.
Gef. » 37.33, » 2.96, » 16.41.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure mittlerer Concentration (spec. Gewicht 1.25—1.40) liefert Cyan-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäureäthylester neben anderen Producten, deren Menge jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, Oxalsäure und

4-Cyan-3,5-dinitro-salicylsäureäthylester [III],



Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Kaliumsalz der Purpursäure in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in die Salpetersäure (5 ccm auf 1 g Purpurat) eingetragen. Zunächst scheidet sich die freie Säure aus, die dann allmählich unter Stickoxydentwicklung oxydirt wird. Wenn die Reaction, deren Verlauf man durch sehr vorsichtiges Erwärmen beschleunigen kann, zu Ende ist, verdünnt man mit Wasser und filtrirt die krystallinisch abgeschiedene Dinitroverbindung ab. Nach dem Auswaschen digerirt man sie bei gelinder Wärme mit ganz verdünnter Sodalösung, die vor allem die Verunreinigungen fortnimmt. Die Hauptmenge soll zunächst ungelöst bleiben; sie wird erst durch Erwärmen mit einer neuen Quantität Natriumcarbonat in Lösung gebracht, filtrirt, durch verdünnte Salpetersäure wieder ausgefällt und zum Schluss wiederholt aus Aethylalkohol umkrystallisirt.

Man kann auch das rohe Oxydationsproduct in trockenem Aether lösen und durch Ammoniakgas in Form seines Ammoniumsalzes wieder ausfällen. Auf diese Weise erhält man es sogleich in sehr reinem Zustande, doch ist das Verfahren wegen der Schwerlöslichkeit des Dinitrokörpers in Aether etwas unbequem.

Aus Aethylalkohol oder Eisessig krystallisirt Cyan-dinitro-salicylsäureäthylester in derben, dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 187°.

0.1052 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — 0.1158 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 747 mm). — 0.0961 g Sbst.: 13 ccm N (27°, 750 mm).

C₁₀H₇O₇N₃. Ber. C 42.58, H 2.51, N 14.98.

Gef. » 42.74, » 3.35, » 14.38, 14.73.

Analyse des Cyan-dinitro-salicylsäureäthylester-ammoni-ums:

0.1266 g Sbst.: 0.1881 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 18.6 ccm N (23°, 749 mm).

C₁₀H₁₀O₇N₄. Ber. C 40.24, H 3.38, N 19.70.

Gef. » 40.52, » 4.13, » 20.08.

Die Anilinverbindung des Esters krystallisirt in feinen, ziegelrothen Nadelchen aus, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Sie schmilzt bei 162°.

Von besonderem Interesse scheint uns schliesslich das Verhalten des Cyan-hydroxylamino-nitro-salicylsäureesters gegen concentrirte Schwefelsäure zu sein: er wird leicht von ihr gelöst, aber dabei in eine isomere Verbindung umgewandelt. Wir tragen vorläufig kein Bedenken, diese Umlagerung mit dem Uebergang des β -Phenylhydroxylamins in *p*-Amidophenol in Parallele zu setzen und das Product derselben als

4-Cyan-3-amido-5-nitro-2.6-dioxy-benzoësäureäthylester [Formel IV, S. 3540]

anzusprechen. Damit ist zum ersten Mal der directe Nachweis der Hydroxylamingruppe in den aromatischen Purpursäuren gelungen.

Die neue Verbindung, C₁₀H₉O₆N₃, wird gewonnen, indem man 1 g Dinitro-salicylsäureester-purpurat unter gutem Umrühren in kleinen Portionen in 10 ccm concentrirte, auf 0° abgekühlte Schwefelsäure einträgt, und, wenn alles gelöst ist, in 100 ccm Eiswasser giesst. Das Umlagerungsproduct scheidet sich dann in rothen Flocken ab, die abgesogen und mit Wasser ausgewaschen werden. Es löst sich ziemlich reichlich in heissem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten zunächst ein Gemisch feiner, gelber und derberer, röthlicher Nadelchen ab, das aber bei wiederholtem Umkrystallisiren in vollkommen einheitliche, braunrothe Nadeln, Schmp. 199–200°, übergeht. Aus Essigsäure, die mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist, erhält man breite, gelbe Nadeln, die beim Liegen an der Luft rasch zu einem rothbraunen Pulver verwittern.

0.1050 g Sbst.: 0.1732 g CO₂, 0.0375 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 739 mm). — 0.1006 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{10}H_9O_6N_3$. Ber. C 44.91, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 44.98, » 4.00, » 15.90, 15.88.

Aus einer Lösung der Säure in kaltem Alkohol fällt Ammoniakgas feine, rothe Nadelchen einer Ammoniumverbindung, deren Stickstoffgehalt der Formel $C_{10}H_9O_6N_3 \cdot NH_3$ entspricht:

0.1027 g Sbst.: 17.3 ccm N (14^0 , 740 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_4$. Ber. N 19.75. Gef. N 19.71.

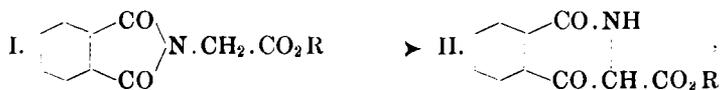
Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Cyan-hydroxylaminonitro-salicylsäureäthylester auch bei längerem Erwärmen nicht merklich verändert.

607. Waldemar Findeklee: Isochinolinderivate aus 1.3.4-Methyl-phtalsäure.

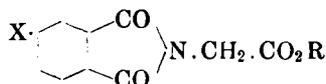
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

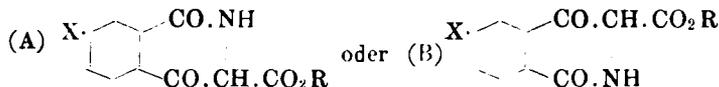
Während die von S. Gabriel und J. Colman¹⁾ aufgefundene Umlagerung des Phtalylglycinesters I in Oxyisocarbostyrylcarbonester II,



eindeutig verläuft, sind Isomerien möglich, sobald ein am Benzolkern substituierter Phtalylglycinester zur Verwendung kommt, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



kann geben



Versuche, zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, hat bereits H. Kusel²⁾ an dem β -Aethyloxyphthalylglycin ausgeführt, die indess nicht zum gewünschten Ziele führten.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel habe ich deshalb einen Phtalylglycinester in gleicher Weise bearbeitet, welcher als

¹⁾ Diese Berichte 33, 980 [1900].

²⁾ Ebend. 37, 1971 [1904].