

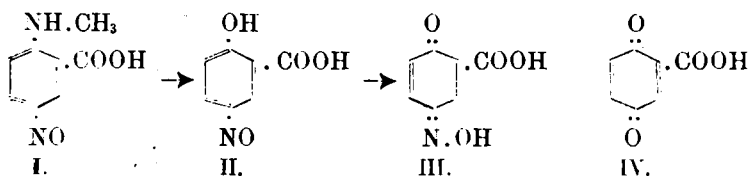
**680. J. Houben und Walter Brassert: Über
Chinonoxim-carbonsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. November 1907.)

Theoretische Erwägungen, die demnächst ausführlich dargelegt werden sollen, haben uns zur Beschäftigung mit der Nitroso-methyl-anthranilsäure der Konstitution I und ähnlich gebauten Verbindungen Veranlassung gegeben. Ohne uns hier mit dem Grundgedanken unserer Arbeit befassen zu können, möchten wir doch bereits eine Umwandlung der genannten Säure kennen lehren, die für uns als Konstitutionsbeweis von Interesse war und zu einer Verbindung geführt hat, deren Eigenschaften zur Untersuchung einladen.

Es ist bekannt, daß die *p*-nitrosierten Arylamine, wie das *p*-Nitrosodimethylanilin, beim Kochen mit Alkalien die Aminogruppe verlieren, um in *p*-Nitrosophenole überzugehen, die, ihrerseits unbeständig, in *p*-Chinonoxime umgewandelt werden. Übertrug man diese Reaktion auf die unten formulierte Nitroso-methylanthranilsäure, so hätte zunächst eine 5-Nitrososalicylsäure entstehen sollen, und von dieser war in Analogie mit den Nitrosophenolen, da NO- und OH-Gruppe *p*-ständig zu einander sind, Übergang in die entsprechende Chinonoximcarbonsäure zu erwarten:



In der Tat läßt sich diese Reaktion verwirklichen und man erhält, wenn auch sehr vorsichtig gearbeitet werden muß, die Chinonoxim-carbonsäure so in recht guter Ausbeute. Die Verbindung stellt eine β -Ketonensäure vor und ist als solche wie die aliphatischen β -Keton-säuren äußerst zersetzlich, indem sie leicht die »Ketonspaltung« erleidet und Kohlendioxyd verliert. Ob sie auch einer »Säurespaltung« zugänglich ist, bleibt noch festzustellen. In solchem Falle würde man einen interessanten Weg vor sich sehen, den Benzolring aufzusprengen.

Außer der von uns synthetisierten läßt die Theorie noch eine zweite Chinonoximcarbonsäure voraussehen, die den Carboxylrest in *o*-Stellung zur C:N.OH-Gruppe tragen würde. Diese Säure ist vermutlich weniger zersetzlich als die bereits gewonnene und soll, wenn möglich, ebenfalls dargestellt werden.

Beide Oximsäuren müssen bei Verseifung der Oximgruppe in die nämliche Chinoncarbonsäure (IV.) übergehen, die einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden soll.

Experimentelles.

Zur Darstellung der 5-Nitroso-*N*-methylantranilsäure kann man von der Methylantranilsäure ausgehen, indem man zunächst in wäßrig-mineralsaurer Lösung nitrosiert. Die ausfallende



zeigte nach der Krystallisation den Schmp. 129°. Näheres über die Säure findet sich in der Literatur¹⁾. Läßt man sie mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol oder besser Eisessig einige Zeit stehen, so wandelt sie sich in die

5-Nitroso-*N*-methylantranilsäure (Formel I),

um. Auf den Mechanismus dieser Reaktion, deren Aufklärung das eigentliche Ziel unserer Untersuchungen gewesen ist, kommen wir demnächst ausführlich zurück. In der Literatur ist der Vorgang unter dem Namen der »Fischer-Heppschens Umlagerung« bekannt und an einer Reihe von Nitrosaminen der aromatischen Reihe studiert.

Bei der Isolierung der freien Säure aus ihrem Chlorhydrat ist einige Vorsicht am Platze, da sehr leicht eine Zersetzung eintritt, die zu schwarzen harzigen Produkten führt. Zweckmäßig verfährt man auf folgende Weise: *o*-Methylnitrosaminbenzoesäure bleibt in der zur Lösung eben genügenden Menge mit HCl bei Eiskälte gesättigten Alkohols oder Eisessigs so lange stehen, bis der bald sich ausscheidende gelbe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Der Niederschlag, der das Chlorhydrat der 5-Nitroso-*N*-methylantranilsäure vorstellt, wird abgesaugt, mit Äther (absol.) gewaschen, im Exiccator getrocknet und gewogen. Schon beim Verreiben mit Wasser gibt das Salz den größten Teil der Salzsäure ab und geht in die hellgrün gefärbte freie Nitrososäure über. Es ist indessen von Vorteil, dem Wasser die der Menge des Chlorhydrats genau äquivalente Menge Soda zuzusetzen. Man ist dann sicher, die Mineralsäure, die unter bis jetzt noch nicht aufgeklärten Umständen eine Zersetzung zu bewirken vermag, völlig zu entfernen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen

¹⁾ G. Fortmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 400, 55, 126. — H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 139. — D. Vorländer, diese Berichte 34, 1644 [1901]. — Schultz und Flachsländer, Chem. Zentralbl. 1902, II, 448.

und aus Alkohol oder auch Eisessig krystallisiert. Die Nitrososäure krystallisiert aus ersterem Mittel in langen dunkelgrünen Prismen von blauem Schimmer oder auch in Blättchen, aus letzterem in grünen Nadeln. In Äther ist sie so gut wie unlöslich, ganz unlöslich auch in Petroläther. Manchmal ist sie durch etwas Methylantranilsäure verunreinigt, die durch Abspaltung der Nitrosogruppe aus der Nitrosaminsäure entstanden ist und als Chlorhydrat zugleich mit dem Chlorhydrat der Nitrososäure ausfällt. Da die Methylantranilsäure in warmem Petroläther und Ligroin löslich ist, vermag man die Nitrososäure leicht davon zu befreien, indem man sie mit dem genannten Lösungsmittel extrahiert.

Einen Schmp. besitzt die 5-Nitroso-*N*-methylantranilsäure nicht. Beim Erwärmen wird sie über 100° langsam dunkel und zersetzt sich plötzlich ganz und gar. Sie wurde daher solange umkrystallisiert, bis die Elementaranalyse ihre Reinheit ergab, was meistens nach der ersten Krystallisation bereits erreicht ist. Wegen der schnellen Zersetzung muß die Elementaranalyse mit besonderer Vorsicht vorgenommen werden.

0.1490 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 20.4 ccm N (18.5°, 766 mm).

C₉H₈N₂O₃. Ber. C 53.29, H 4.48, N 15.58.
Gef. » 53.41, » 4.66, » 15.58.

Die Säure läßt sich sowohl in mineral-saurer wie in alkalischer Lösung leicht reduzieren. Es entsteht dabei ein farbloses, an der Luft sich indessen außerordentlich schnell bläuendes Produkt, das bis jetzt wegen seiner Löslichkeit noch nicht rein dargestellt werden konnte. Geringe Mengen der Substanz vermögen große Mengen Wasser intensiv blau zu färben.

Die Kondensation mit β -Naphthol führt ebenfalls zu einer intensiv violettblau gefärbten Verbindung.

Von ausnehmender Schönheit sind die Ester der Säure. Sie krystallisieren in herrlich grünen, atlasglänzenden Blättern und besitzen zum Unterschiede von der freien Säure scharfe Schmelzpunkte.

Zur Darstellung der

Chinonoxim-carbonsäure (Formel III),

die noch zersetzlicher ist als die 5-Nitrosomethylantranilsäure, verfährt man zweckmäßig wie folgt: 3 g 5-Nitrosomethylantranilsäure werden in 80 ccm Wasser mittels 20 g calcinierter Soda gelöst und die dunkelbraune Lösung eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Da der Sauerstoff der Luft zersetzend auf das Reaktionsprodukt wirkt, empfiehlt es sich, denselben möglichst auszuschließen, etwa durch Ein-

leiten eines CO_2 -Stroms in die Reaktionsflüssigkeit. Das hat zugleich den Vorteil, das bei der Reaktion entstehende Methylamin rascher fortzuführen und dieselbe zu beschleunigen. Das Methylamin läßt sich sowohl durch den Geruch wie mit Lackmuspapier leicht nachweisen. Nach dem Kochen läßt man abkühlen und versetzt mit 150 ccm verdünnter eiskalter Schwefelsäure. Das Gemisch muß ebenfalls stets eiskalt bleiben. Es scheidet sich ein dunkelgrüner, amorpher oder pulverig-krystallinischer Niederschlag aus. Ohne eine Filtration vorzunehmen, löst man ihn wieder in Äther und schüttelt mehrere Male aus, trocknet die Lösung über SO_4Na_2 und dampft vorsichtig zur Trockne. Es hinterbleibt eine dunkelgrüne Kruste fast reiner Chinonoximcarbonsäure im Gewicht von 2.5—2.6 g. Die theoretische Ausbeute ist 2.78 g.

Die Chinonoximcarbonsäure löst sich etwas in kaltem, stark in heißem Wasser und läßt sich in kleinen Mengen, wenn rasch gearbeitet wird, so umkrystallisieren. Sie erscheint dann in breiten dunkelgrünen Nadeln. Der Versuch, sie durch Filtrierpapier zu filtrieren, mißlang bisher wenigstens bei der wässrigen Lösung: Bei der Berührung mit dem Filter trat sofort starkes Aufbrausen ein, und aus dem Filtrat schieden sich an Stelle der Säure fast nur schmutziggelbe Flocken und schwarze Körner aus. Zugleich macht sich ein stark an Caprinsäure erinnernder Geruch bemerkbar. Aus Benzol krystallisiert sie in prächtigen dunkelgrünen Schuppen und ist in solcher Lösung weit haltbarer als in wässriger, läßt sich auch durch Filtrierpapier filtrieren. Doch muß die Säure gegen den Sauerstoff der Luft geschützt werden. Sonst bilden sich von der Oberfläche der Lösung her schmutzige braune Flocken.

Bei raschem Erhitzen im Kapillarröhrchen schmilzt sie ziemlich scharf bei 162 — 163° unter totaler Zersetzung. Langsamer erwärmt, zeigt sie meistens den Schmp. 156° , gleichfalls unter explosiver Zersetzung.

0.1964 g Sbst.: 0.3636 g CO_2 , 0.0537 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 10.95 ccm N (20° , 749.4 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$. Ber. C 50.27, H 3.02, N 8.40.

Gef. » 50.49, » 3.06, » 8.37.

Die Chinonoximcarbonsäure ist äußerst reaktiv. Sie reagiert momentan mit Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin und Anilin. Mit Hydroxylamin wurde ein Produkt erhalten, dessen Stickstoffgehalt zur Annahme führt, daß zwei Molekeln Hydroxylamin in Reaktion getreten sind.

Wir sind mit dem näheren Studium dieser Verbindungen beschäftigt. Besonders auch interessiert uns der Versuch, durch Verseifung der

Oximgruppe der Chinonoximsäure zur Chinoncarbonsäure zu gelangen. Die Chinonoximsäure hoffen wir noch auf einem zweiten Wege zu gewinnen, indem wir von der 5-Nitrosalicylsäure ausgehen und diese über die Hydroxylaminosäure in die 5-Nitrososäure verwandeln, die mit der Chinonoximsäure identisch sein muß.

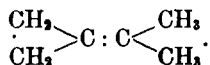
681. N. Zelinsky: Sprengung des Trimethylenringes bei der katalytischen Reduktion.

[Aus dem Laboratorium für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Mit Rücksicht auf die im letzten Heft dieser Berichte befindliche Arbeit von R. Willstätter und J. Bruce über Reduktion des Trimethylens halte ich es für notwendig, die von mir vor einiger Zeit erhaltenen Resultate mitzuteilen, welche eine ähnliche Frage betreffen und mit meinen früheren Arbeiten¹⁾ auf diesem Gebiete eng verbunden sind. Um das Verhalten des Trimethylenringes in ungesättigten Derivaten des Cyclopropanes bei ihrer Reduktion nach der Methode von Sabatier und Senderens mittels Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu prüfen, ging ich vom Dimethylmethylen-cyclopropan aus, welches ich in Gemeinschaft mit A. Newjadomsky²⁾ durch Abspalten der Elemente des Wassers mittels wäßriger Oxalsäurelösung aus dem einige Jahre vorher von mir synthetisierten Dimethylcyclopropylcarbinol³⁾ erhalten habe.

Diesem Kohlenwasserstoff ist als wahrscheinlichste die folgende Formel zu erteilen:



Dimethylmethylen-cyclopropan siedet bei 69—69.5° (718 mm) oder 71—71.5° (korr.) und seine Refraktion ist $n_{17} = 1.4264^3$).

Schon nach dem einmaligen Durchleiten der Kohlenwasserstoffdämpfe mit Wasserstoff über Nickel bei einer um 160° liegenden Temperatur wurde ein Produkt einer weitgehenden Hydrogenisation erhalten:



¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 768 [1904].

²⁾ Diese Berichte **34**, 2884, 3889 [1901].

³⁾ Vergl. die Angaben über denselben Kohlenwasserstoff von Alexejeff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 420 [1905].