

Bei der Destillation unter Atmosphärendruck wird das dimolekulare Styrolderivat wieder größtenteils in die einfache Verbindung gespalten. Beide lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe.

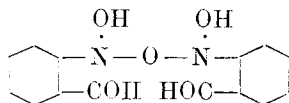
64. Gustav Heller und Apostolos Sourlis: Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. II.

[Mitteilung aus dem Laborat. für Angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Die erste Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ ist die Veranlassung zur Publikation einer interessanten Arbeit von seiten E. Bambergers gewesen²⁾. Er hat durch sehr vorsichtige Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mittels Zinkstaub und Salmiak in ätherisch-wässriger Lösung eine Verbindung erhalten, welche als erstes Reduktionsprodukt dieses Aldehyds angesehen werden muß, und der er die Bezeichnung »Agnotobenzaldehyd« beilegt.

Der Bruttozusammensetzung nach könnte dieses Produkt ein Anhydrid des Dihydroxylaminobenzaldehyds von der Formel



sein, und Bamberger zieht dieses Symbol auch in Betracht; aber aus diesen Versuchen die Priorität der Darstellung einer Dihydroxylaminverbindung herleiten zu wollen, muß als ausgeschlossen bezeichnet werden, da sich aus den Eigenschaften der Substanz ergibt, daß sie eine Molekularverbindung von 1 Molekül *o*-Nitrobenzaldehyd mit 1 Molekül *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist; denn sie wird außerordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser, oder von verdünnten Säuren sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten, von denen die eine natürlich als Anhydrierungsprodukt, Anthranil, erscheint. Läge ein wirkliches Dihydroxylaminderivat vor, so sollte man erwarten, daß durch Säuren Salzbildung erfolgte, entsprechend der basischen Natur der Dihydroxylaminverbindungen, wie sie bei dem Derivat des Mandelsäurenitrils nachgewiesen wurde. Auch in den übrigen Eigenschaften des Agnotobenzaldehyds ist keine Analogie mit jener Substanz vorhanden.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2339 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4252 [1906].

In der Literatur findet sich unseres Wissens keine einzige Tatsache, die auf das Vorhandensein einer im festen Zustande isolierten Dihydroxylaminverbindung hindeutet. So sind namentlich das sogenannte sulfazinigsäure Kalium von Fremy, welches auch von Fr. Raschig erhalten und als Dikaliumdihydroxylaminmonosulfonat beschrieben wurde, und das sulfazinsäure Kalium als Doppelverbindungen von Divers erkannt worden, der sie durch Kombination von Hydroxylamindisulfat mit Nitrit darstellen konnte ¹⁾.

Dagegen ist es Angeli höchst wahrscheinlich gelungen, das freie Dihydroxylamin in Lösung dadurch zur Bildung und Reaktion zu bringen, daß er die Salze der Nitrohydroxylaminsäure ²⁾ z. B. nach seiner Formulierung $O_2N-N \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{Na} \end{matrix}$ in wäßriger Lösung auf andere Substanzen einwirken läßt. Er findet, daß dabei eine Spaltung jener Verbindung stattfindet, wobei sich Nitroxyl, NOH, bildet. Nach seiner späteren Auffassung ³⁾ ist es aber das Hydrat dieser Verbindung, also das freie Dihydroxylamin, $NH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, dem die Reaktionsfähigkeit der Lösung zukommt. Charakteristisch ist namentlich das Verhalten gegen Aldehyde, wobei sich Hydroxamsäuren bilden ⁴⁾; Dihydroxylamin in Lösung soll nach Angeli und Fr. Angelico auch durch Reduktion von salpetriger Säure erhalten werden können. Das Nitroxyl hat dagegen nach Raschig eine gesonderte, aber auch nur eine vorübergehende Lösungsexistenz.

Die früher gegebene Charakterisierung läßt sich noch durch folgende Angaben ergänzen:

Mono- und Dihydroxylamino-mandelsäurenitril.

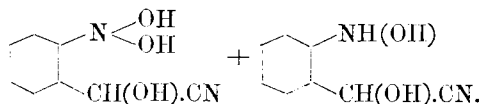
Die freie Doppelverbindung hat sich als gut charakterisierte Substanz erhalten lassen, wodurch ein weiterer Beweis geliefert wird, daß es sich um ein definiertes Doppelmolekül handelt, welches sogar, wie weiter gezeigt wird, einer partiellen Umformung fähig ist, ohne daß der Zusammenhalt der Komponenten gelockert wird.

Die Darstellung gelingt bei einiger Übung, wenn bei der früher beschriebenen Reduktion des *o*-Nitromandelsäurenitrils der Zinkzusatz nicht allzu langsam erfolgt. Die Nitroverbindung geht zunächst in Lösung; wird jetzt rasch in einen eisgekühlten Kolben hineinfiltrierte, so erstarrt das klare Filtrat zu einem farblosen Krystallbrei, welcher die Doppelverbindung darstellt. Wird die Kühlung verabsäumt, so erhitzt sich die Lösung stark unter Rotfärbung und Zersetzung. Die

¹⁾ Chem. Zentralbl. **1900**, I 753. ²⁾ Chem. Zentralbl. **1896**, I 799.

³⁾ Chem. Zentralbl. **1901**, II 1295. ⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1901**, I 1192.

Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln, auch in Pyridin schwer löslich; von verdünnten Säuren, in feuchtem Zustande sogar von einem Überschuß 50-prozentiger Essigsäure, sowie auch von Alkalien (siehe später) wird sie dagegen leicht aufgenommen. Der Analyse zufolge hat die Substanz die Zusammensetzung



Sie beginnt beim Erhitzen gegen 120° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 180° unter vollständiger Zersetzung und Schwärzung. Die essigsäure Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0.1415 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.0893 g Sbst.: 12.3 ccm N (17.5°, 768 mm).

C₁₆H₁₆O₅N₄. Ber. C 55.63, H 4.4, N 16.31.

Gef. » 55.45, » 4.4, » 16.03.

Charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen Phenylhydrazin. Sie wurde in überschüssiger, 60-prozentiger Essigsäure durch gutes Verreiben gelöst und essigsäures Phenylhydrazin zugegeben. Sofort nahm die Flüssigkeit eine rote Farbe an und schied beim Durchrühren Krystalle ab, deren Menge auf Zugabe von etwas Wasser und Stehenlassen sich noch vermehrte. Das filtrierte Produkt bestand aus drei Substanzen, welche durch Alkohol bequem getrennt werden konnten, indem man mit der ungefähr 50-fachen Menge Lösungsmittel erhitze. Ungelöst blieb das in der ersten Mitteilung beschriebene charakteristische *N*-Oxyisatin-phenylhydrazon¹⁾. Aus dem Filtrat krystallisierte zunächst α -Isatin-phenylhydrazon und nach dem Konzentrieren auch in nur wenig geringerer Menge die bekanntere β -Verbindung. Durch weiteres Umkrystallisieren lassen sich beide Präparate rein erhalten. Die α -Verbindung wurde analysiert.

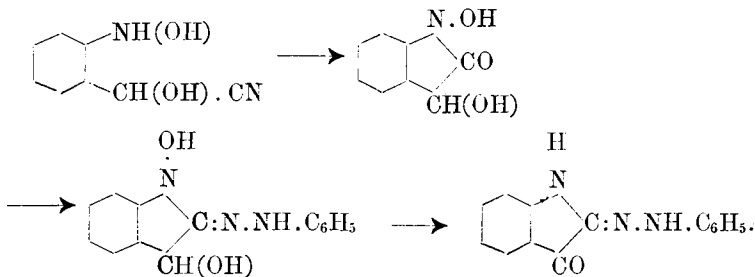
0.0586 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₄H₁₁ON₃. Ber. N 17.80. Gef. N 17.76.

Bei dieser Reaktion fällt noch mehr als bei der Acetylierung des salzsauren Mono- und Dihydroxylaminomandelsäurenitrils die leichte Verseifbarkeit der Doppelverbindung auf. Diese befindet sich offenbar in einem sehr labilen Zustande mit großer Tendenz zur Bildung beständiger ringförmiger Verbindungen. Gewisse Reagenzien bedingen eine Verschiebung der Energie- und Schwingungsverhältnisse, und hierbei geht dann die Verseifung mit unmeßbarer Geschwindigkeit und unter Bedingungen vor sich, unter denen in normaler Weise eine solche in erheblichem Maße nicht erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2346 [1906].

Als Reaktionsprodukte erscheinen hier wieder zunächst *N*-Oxyisatin, hergeleitet aus der Dihydroxylaminverbindung, und Isatin aus dem Monohydroxylaminkörper. Bemerkenswert ist dann noch, daß neben dem normalen β -Isatinhydrazon das vor einiger Zeit von G. Heller¹⁾ beschriebene α -Hydrazon auftritt. Man wird vielleicht seine Bildung so erklären müssen, daß die Hydroxylaminkomponente zunächst verseift und zum Ringe geschlossen wird, worauf Hydrazonbildung stattfindet und dann eine Sauerstoffübertragung erfolgt nach dem Schema:



Es stimmt das zu der Tatsache, daß im *N*-Oxyisatin beide Carbonylgruppen mit Phenylhydrazin reagieren. Da aber nebenher auch β -Hydrazon entsteht, so ist für das Zustandekommen der Umsetzung auch die Wirkung der Reaktionsschwingung diskutierbar, der zufolge beim Isatin im Entstehungszustande beide Carbonylgruppen reaktionsfähig wären.

Verhalten des salzsauren Mono- und Dihydroxylamino- mandelsäurenitrils gegen Wasser.

Wird das Salz in der 50-fachen Menge Wasser gelöst, so scheidet sich bei mehrtägigem Stehen allmählich eine hellgraue Verbindung ab. Sie wurde filtriert und aus 1.4 g Substanz 0.98 g erhalten. Das Produkt erwies sich als salzsäurefrei, schwer löslich in Solvenzien und ließ sich ebensowenig, wie die erst beschriebene Doppelverbindung, umkrystallisieren. Gegen 150° beginnt es sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei 175° unter Schwärzung.

0.0960 g Sbst.: 0.2060 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1618 g Sbst.: 17.3 ccm N (15.5°, 774 mm).

C₁₆H₁₃O₅N₃. Ber. C 58.70, H 4.0, N 12.80.

Gef. » 58.56, » 4.2, » 12.66.

Die Bruttoformel läßt schon darauf schließen, daß eine Hälfte des Moleküls verseift und zum Ringe geschlossen ist. Die Konstitu-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1298 [1907].

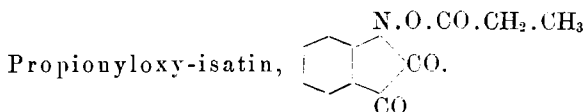
tion kann dann mit ziemlicher Sicherheit aus dem Verhalten der Substanz hergeleitet werden. Wird sie mit Wasser übergossen und verdünntes Alkali langsam hinzugesetzt, so geht ein Teil der Verbindung in Lösung, und gleichzeitig scheidet sich Isatin ab, welches als solches durch Schmelzpunkt und Eigenschaften charakterisiert wurde. Das alkalische Filtrat liefert je nach der Menge des angewandten Alkalis beim Ansäuern auch noch etwas Isatin oder nur Anthroxansäure, die gleichfalls identifiziert wurde.

Wird die Substanz mit Wasser und rauchender Salzsäure bis zur Lösung und dann wieder mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein Teil der Verbindung wieder unverändert ab; das Filtrat ist aber rot gefärbt von abdissoziiertem Isatin. Läßt man jedoch die salzsaure Lösung längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich auch Anthroxansäure ab. Es scheint somit das Hydroxylaminomandelsäurenitril der Verseifung anheim gefallen zu sein, während die Dihydroxylaminokomponente beständiger ist, von Alkalien allerdings leicht verseift wird, aber von konzentrierter Salzsäure erst nach längerem Stehen. (Vergl. hierzu: diese Berichte **40**, 2342 [1907], 3. Absatz.) Man wird daher das Dissoziationsprodukt als Doppelverbindung von Dihydroxylaminomandelsäurenitril und Isatin auffassen müssen.

Verhalten des salzsauren Mono- und Dihydroxylaminomandelsäurenitrils gegen Kalilauge.

Eine Lösung von 1 g Ätzkali in 5 g Wasser wurde unter Eiskühlung mit 1 g Substanz versetzt, wobei sich die Flüssigkeit unter Ammoniakentbindung dunkelgrünblau färbte; sehr langsam trat dann über violettblau hin Entfärbung ein und Abscheidung eines geringen (0.05 g) grünlichgelben, schwer löslichen Niederschlages von neutralem Charakter, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tieferer Farbe löste. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Kalilauge und Benzoylchlorid geschüttelt, wodurch allmählich Bildung eines gelatinösen Niederschlages erfolgte, welcher sich nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol als Dibenzoyl-dioxindol¹⁾ vom Schmp. 170° erwies. Säuert man die alkalische Lösung nach erfolgter Entfärbung mit Salzsäure an und äthert aus, so läßt sich aus dem Rückstande durch Krystallisieren aus Benzol auch freies Dioxindol mit seinen charakteristischen Eigenschaften isolieren. Diese Bildung kann wohl nur aus dem Hydroxylaminomandelsäurenitril durch Reduktion der NH.OH-Gruppe zur Amidogruppe erfolgen, wobei der Sauerstoff in nicht nachweisbarer Art zur Bildung von leicht löslichen Produkten verwandt wird.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2343, 2345 [1906].



1 g salzsaure Doppelverbindung wurde mit 10 g Wasser versetzt und 1 g Propionsäureanhydrid unter Kühlung zugegeben, wobei allmähliche Lösung, Rotfärbung und Abscheidung von rotgelben Kristallen erfolgte. (Das Filtrat sondert beim Verdünnen oder längeren Stehen Isatin in berechneter Menge ab.) Dieselben wurden filtriert und aus heißem Ligroin krystallisiert. Schmp. 105—106°. Eigenschaften und Analyse zeigten, daß die Substanz sich aus dem Dihydroxylaminomandelsäurenitril in ganz analoger Weise gebildet hatte, wie Acetoxyisatin unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid¹⁾ und somit Propionyloxyisatin vorlag. Erhalten wurden 0.43 g = 85 % der Theorie.

0.1612 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 768 mm).

C₁₁H₉O₄N. Ber. N 6.40. Gef. N 6.65.

Die Verbindung ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, ebenso in warmen Benzol. Die Propionyloxygruppe läßt sich mit derselben Leichtigkeit wie im Acetoxyisatin durch Alkali entfernen; beim Lösen tritt erst Rotviolett färbung, dann Erblässen ein, und beim Ansäuern scheidet sich Anthroxansäure ab. Ferner liefert Phenylhydrazin unter denselben Bedingungen²⁾ mit Propionyloxyisatin das gleiche Oxyisatinphenylhydrazon und Osazon.

Es werden eine Reihe von *o*-Nitroverbindungen in ihrem Verhalten gegen Essigsäure und Zinkstaub untersucht.

65. K. Langheld: Über die Bestandteile der Rindergalle. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Januar 1908.)

Aus der Rindergalle sind bisher zwei Gallensäuren isoliert worden, die Cholsäure und die ihr nahe verwandte Desoxycholsäure. Außer diesen beiden Säuren soll nach Mylius³⁾ noch eine dritte, der Desoxycholsäure isomere Säure vorkommen, die von ihm Choleinsäure genannt wird. Ihre Existenz wird aber von Latschinoff⁴⁾ und Lassar-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2343, 2345 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 2342, 2346 [1906].

³⁾ Mylius, diese Berichte **19**, 369 [1886].

⁴⁾ Latschinoff, diese Berichte **20**, 1043 [1887].