

In neuerer Zeit hat C. Häussermann<sup>1)</sup> das Reduktionsprodukt des Herzschen Nitrotriphenylamins und sein Acetylderivat beschrieben; die Base selbst hatte Herz nicht isoliert. Seine Angaben (Schmelzpunkt der Base 146—147.5°, des Acetylkörpers 197° — Herz hatte 199° angegeben) stimmen mit meinen Befunden so gut überein, daß an der Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Triphenylaminderivate nicht zu zweifeln ist. Hier wurde die beschriebene Methode gewählt, um sicher die *p*-Verbindungen zu erhalten.

#### Acetyl-*p*-Anilino-triphenylamin.

1.6 g Acetyl-*p*-aminotriphenylamin, 1.6 g Jodbenzol, 0.5 g Kaliumcarbonat und eine Spur Naturkupfer C wurden 4—5 Stunden lang in 3 g Nitrobenzol gekocht. Nach der Entfernung des Nitrobenzols und des überschüssigen Jodbenzols mit Wasserdampf wurde der abgesaugte graue Rückstand zur Reinigung mit Äther so oft ausgekocht, bis die Ätherauszüge farblos wurden. Der Rest, aus Alkohol umkrystallisiert, stellt hellgraue, feine Blättchen vom Schmp. 184° vor. Die Mischprobe mit dem vom Tetraphenylhydrazin stammenden Produkte (vergl. oben) erwies die volle Identität.

#### *p*-Anilino-triphenylamin.

0.2 g des obigen Acetylkörpers wurden einige Stunden mit 10 g methyllalkoholischen Kalis im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt (es genügt allerdings, wie später gefunden wurde, einfaches Kochen auf dem Wasserbad). Nach Öffnen der Röhre findet man im überschüssigen Kali einen festen Klumpen (0.1 g). Aus Gasolin krystallisiert derselbe in charakteristischen kugeligen Aggregaten vom Schmp. 134°. Auch hier ergab die Mischprobe die volle Identität mit dem aus Tetraphenylhydrazin erhaltenen Körper.

### 555. Heinrich Wieland und Erwin Gmelin:

#### Ein neuer Weg in die Indigo-Gruppe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

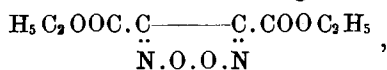
(Eingegangen am 3. Oktober 1908.)

Die Arbeiten, welche die Konstitution der sogenannten Glyoximperoxyde aufklären sollten und deren erste Resultate vor 1½ Jahren in den Ann. d. Chem. veröffentlicht worden sind<sup>2)</sup>, sind schon seit geraumer Zeit auch auf die aliphatische Reihe ausgedehnt worden. Hier

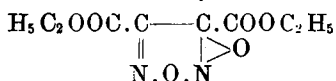
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2762 [1906].

<sup>2)</sup> Wieland und Semper, Ann. d. Chem. **358**, 36.

bildete der längst bekannte und mehrfach bearbeitete, von Pröpper<sup>1)</sup> im Laboratorium von Hantzsch entdeckte Glyoximperoxyd-dicarbonester, nach der früheren Auffassung

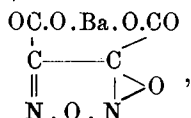


den Gegenstand der Untersuchung. Der Abbau dieser Verbindung, der anfangs in Gemeinschaft mit L. Semper, später von uns beiden durchgeführt wurde, ist nun in allen Phasen vollendet; er hat auch für den Pröpperschen Ester die unsymmetrische Furoxanformel



unzweideutig festgelegt. Das Material dieser Untersuchung wird demnächst in einer größeren Abhandlung in den Ann. d. Chem. niedergelegt werden; die vorliegende Arbeit soll einen Abschnitt aus dem erwähnten Gebiet bringen, der, etwas außerhalb der Linie des direkten Abbaues liegend, eine neue und glatte Synthese von Abkömmlingen der Indigoreihe enthält.

Wie von Wieland und Semper gezeigt worden ist, läßt sich der Pröppersche Ester durch Baryt glatt zu dem Bariumsalz der Furoxan-dicarbonensäure,



verseifen. Mit aromatischen Aminen setzt sich nun die Säure in der Weise um, daß eine Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abgespalten und gleichzeitig der Furoxanring unter Beteiligung der Base geöffnet wird. Dabei entsteht ein substituiertes Amidoxim von der Konstitution  $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>2)</sup>.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf diese Verbindung wird auch die zweite Carboxylgruppe losgelöst, die dabei gebildete Aldoximgruppe wird zum Nitril anhydriert, und gleichzeitig tritt ein Acetylrest an den sekundären Stickstoff. Die neue Substanz hat die Konstitution  $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Damit waren wir zu einem Nitril gelangt, das dem Sandmeyerschen Typus<sup>3)</sup> entspricht und von dem auch ein Übergang zum Indigo erwartet werden konnte,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **222**, 46.

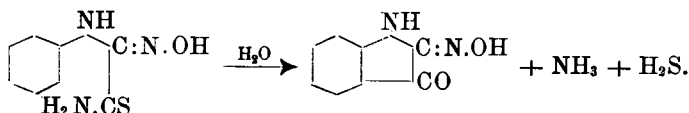
<sup>2)</sup> Über den Mechanismus dieser Reaktion vergl. Ann. d. Chem. **358**, 49.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 113980. Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation **6**, 578.

mit dem Unterschied, daß an Stelle von  $\alpha$ -Isatinanil das entsprechende Oxim entstehen sollte:



In der Tat wird durch Schwefelammonium leicht das Thioamid erzeugt — die Acetylgruppe wird hierbei abgespalten —, und die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure verwandelt dieses Thioamid glatt in das von Baeyer zuerst dargestellte  $\alpha$ -Isatinoxim:



Dieses Oxim kann nach Baeyer durch Reduktion mit Schwefelammonium glatt in Indigo, durch Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgende Oxydation in Isatin übergeführt werden.

Die hier geschilderten Umsetzungen verlaufen alle mit nahezu quantitativen Ausbeuten; die Grundsubstanzen sind Eisessig, Salpetersäure und Anilin. Trotzdem kommt eine technische Verwendung der Reaktion bei dem relativ langen Weg und bei den enormen Anforderungen an Billigkeit, wie sie die Industrie heute stellt, kaum in Frage.

In der Reihe der substituierten Amine scheint die Isatoximbildung nicht so glatt vor sich zu gehen; wir haben die Reaktion am *p*-Anisidin mit ganz entsprechenden Resultaten durchgearbeitet.

Isonitroso-malonsäure-anilidoxim,  
 $\text{HOOC.C}(\text{N.OH}).\text{C}(\text{N.OH}).\text{NH.C}_6\text{H}_5.$

20 g Furoxandicarbonester werden mit 27.5 g Ätzbaryt verseift und zu der wäßrigen Suspension des dicarbonsauren Bariums 22 g salzsaures Anilin in konzentrierter, wäßriger Lösung gegeben. Man hält die Temperatur unter Schütteln auf 30—40°, wobei die Umsetzung unter Kohlensäure-Entwicklung nach und nach vor sich geht. Zur Vollendung der Reaktion bringt man dann noch einige Stunden auf den Schüttelapparat oder rührt mit Hilfe der Turbine, bis sich das Anilinsalz der Säure in einheitlichen gelben Flocken abgeschieden hat. Abfiltriert und zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, ist dieses Salz frei von Baryt. Die Ausbeute beträgt 18—19 g, das sind 70 % der Theorie; durch Aussalzen können aus der Lauge noch etwa 4 g gewonnen werden. Das Anilinsalz ist ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich, aus heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren. Schmp. 133°.

0.1601 g Sbst.: 23.3 ccm N (17°, 729 mm). — 0.1514 g Sbst.: 22.3 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_4 + H_2O$ . Ber. N 16.77. Gef. N 16.44, 16.79.

Zur Gewinnung der freien Säure wurden 18 g des Salzes in 250 ccm siedenden Wassers eingetragen und dazu 50 ccm 7-prozentige Salzsäure gesetzt. Die unter Schütteln entstehende orangerote Lösung wird rasch filtriert und scheidet beim Erkalten die Säure in flimmern- den Blättchen aus; durch Aussalzen mit Chlornatrium wird der Rest aus der Lösung abgeschieden. Da die Säure in organischen Lösungs- mitteln nur schwierig löslich ist, bei der Krystallisation aus heißem Wasser sich aber teilweise zersetzt, wurde zur Analyse über das Na- triumsalz gereinigt. 1 g der Säure wurde unter Kühlung in der kon- zentrierten Lösung von 0.8 g Soda gelöst, die Lösung filtriert und daraus durch Zusatz von Salzsäure fraktionenweise gefällt. Man ge- winnt so die Substanz in reiner Form, in farblosen Schuppen vom Schmp. 165—166° (unter Zersetzung).

0.1549 g Sbst.: 0.2745 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ . — 0.1291 g Sbst.: 0.2274 g  $CO_2$ , 0.0525 g  $H_2O$ . — 0.1225 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 730 mm). — 0.1286 g Sbst.: 21.8 ccm N (14°, 709 mm).

$C_9H_9O_4N_3$ . Ber. C 48.43, H 4.03, N 18.83.

Gef. » 48.33, 48.08, » 4.36, 4.55, » 19.17, 18.81.

Die Substanz gibt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung; sie hat den Charakter einer starken Säure, die Acetate zerlegt. Bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali tritt unter Isonitrilbildung Zersetzung ein. Das schöne, hellgelbe Bariumsalz krystallisiert in großen Drusen aus, wenn man die Lösung der Säure in Barytwasser kurz stehen läßt; Kohlensäure wird dabei nicht abgespalten. Ana- lysiert wurde das saure Natriumsalz, das in farblosen Krystallen erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung des Anilinsalzes mit der berechneten Menge Natriumacetat in Alkohol versetzt. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1734 g Sbst.: 0.2615 g  $CO_2$ , 0.067 g  $H_2O$ . — 0.1824 g Sbst.: 26.5 ccm N (16°, 719 mm). — 0.1601 g Sbst.: 0.0417 g  $Na_2SO_4$ .

$C_9H_9O_4N_3Na$ . Ber. C 41.06, H 3.80, N 15.97, Na 8.74.

Gef. » 41.13, » 4.32, » 16.23, » 8.43.

Dieses Natriumsalz ist schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Cyan-*N*-acetyl-formanilidoxim,  
 $NC.C(N.OH).N(CO.CH_3)C_6H_5$ .

Trocknes Isonitrosomalonsäure-anilidoxim wird in Portionen von je 2 g mit 6 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasser- bad erwärmt, bis gegen 60° die Reaktion einsetzt. Man hält die Tem-

peratur durch zeitweiliges Kühlen bei ca. 70°, bis die Kohlensäure-Entwicklung nachläßt, erwärmt noch 2 Minuten lang bis auf 100° und zersetzt dann das überschüssige Anhydrid mit der dreifachen Menge Wasser. Dabei scheidet sich der Acetylkörper fast vollständig in Krystallen aus. Ausbeute 90 % der Theorie. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, beträchtlich in Äther. Zur Analyse wurde aus wenig 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Große, farblose Prismen vom Schmp. 135°.

0.2438 g Sbst.: 0.529 g CO<sub>2</sub>, 0.1030 g H<sub>2</sub>O. — 0.2792 g Sbst.: 50.5 ccm N (16°, 731 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.11, H 4.43, N 20.68.  
Gef. » 59.18, » 4.72, » 20.55.

Der Acetylkörper gibt die Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr, im Gegensatz zu dem unten folgenden Thioamid. Sie bedarf also der Gruppe .C(:N.OH)NH<sup>\*</sup>.R, wobei das Wasserstoffatom für die Bildung des farbigen Komplexsalzes<sup>1)</sup> von besonderer Bedeutung zu sein scheint.

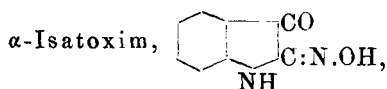
Oxanilidoxim-thiamid, H<sub>2</sub>N.SC.C(:N.OH).NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

2 g der eben besprochenen Verbindung werden fein gepulvert mit 6—8 ccm gelben Schwefelammoniums auf dem Wasserbad erwärmt. Nach wenigen Minuten tritt für einen Augenblick vollständige Lösung ein, aus der alsbald die hellgelben Kryställchen des Thiamids in nahezu quantitativer Ausbeute ausfallen. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 169—171°.

0.2011 g Sbst.: 0.2441 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. S 16.41. Gef. S 16.65.

Das Thiamid zeigt eine größere Löslichkeit als der Acetylkörper; es gibt wieder die charakteristische dunkelgrüne Eisenchlorid-Reaktion der Anilidoxime. Zur Überführung in



trägt man das Thiamid in Portionen von 2 g in 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure, deren Temperatur auf 60° gehalten wird, nach und nach ein. Man erwärmt dann höher, wobei die Lösung sukzessive dunkelbraun, bordeauxrot und nach ca. 5 Minuten violett wird, um sich dann unter reichlicher Schwefeldioxyd-Entwicklung rotbraun zu färben. Die ganze Reaktion ist in ca. 15 Minuten beendet; man gießt

<sup>1)</sup> Vergl. dazu H. Ley und P. Krafft, diese Berichte 40, 697 [1907].

dann auf Eis, dem 20 g trockner Soda beigemischt sind, schüttelt die schwach saure Lösung mehrmals mit Essigester durch und erhält beim Verdampfen das Oxim krystallisiert in guter Ausbeute. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wird es gereinigt. Orangegefärbte Nadeln vom Schmp. 198—200°.

0.1411 g Sbst.: 22.7 ccm N (20°, 710 mm).

$C_8H_6O_2N_2$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.51.

Das  $\alpha$ -Isatoxim wurde vor 26 Jahren von Baeyer<sup>1)</sup> entdeckt, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Äthyl-indoxylsäure. Wir haben an unserem Präparat die von Baeyer angegebenen Reaktionen geprüft und volle Identität gefunden. So wurden die beiden Silber-salze dargestellt, das gelbe in neutraler oder schwach saurer Lösung, das violette in schwach ammoniakalischer. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entstand glatt Indigo, und zwar aus 0.1106 g Isatoxim 0.0897 g Indigo. Schließlich wurde noch nach den Angaben Baeyers mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure in der Kälte reduziert, wobei sehr rasch Entfärbung eintritt; die Lösung, die wahrscheinlich Amino-indoxyl enthält, ist sehr oxydabel; durch Zusatz von Eisenchlorid entsteht glatt Isatin, das mit Essigester aufgenommen und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Verfilzte, orangerote Nadelchen vom Schmp. 201°; die Mischprobe mit reinem Isatin schmolz bei 200°.

### 556. E. L. Pinner: Über 2-Phenyl-4.6-dioxy-pyrimidin.

(Eingegangen am 9. Oktober 1908.)

Durch Zufall erhielt ich Kenntnis von einer Dissertation des Hrn. Edgar Zwergel, der einige Derivate des Kondensationsproduktes von Malonester und Benzamidin beschreibt. Da ich seit längerer Zeit mit Kondensationen von Amidinen mit Oxalester, Malonester, Methantricarbonester und Acetylentetracarbonester beschäftigt bin, will ich einige Derivate, die ich aus Malonester und Benzamidin bis jetzt dargestellt habe, kurz beschreiben, um mir das Recht der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu wahren.

Man erhält das Malonyl-benzamidin oder 2-Phenyl-4.6-dioxy-pyrimidin aus salzsaurem Benzamidin und Malonester auch mittels wäßriger Kalilauge, doch nur in schlechter Ausbeute (ca. 10 %), weil der Malonester durch die Lauge zu schnell verseift wird. Bei Anwendung von Natriumalkoholat erhält man Ausbeuten von ca. 50 % der berechneten. Das äquimolekulare Gemisch der Reagenzien wurde 2 Tage

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 782 [1882].