

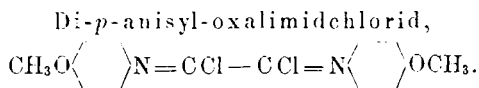
reichlicher Ausbeute die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure. Letztere kann durch Krystallisation aus Wasser von geringen Mengen Anisidin-sulfosäure, welche sie hartnäckig zurückhält, nicht befreit werden. Die Trennung erfolgt aber leicht über die Benzalverbindungen der beiden Säuren. Daß die Äther des *p*-Amidophenols beim Sulfonieren zum Teil verseift werden, ist bereits von Cohn<sup>1)</sup> beobachtet worden, welcher beim Sulfonieren des Phenacetins die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure neben anderen Körpern erhielt.

### 312. Rudolph Bauer: Über Oxalsäure-imidchloride. II.

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

(Eingegangen am 26. Mai 1909.)

In meiner ersten Abhandlung: »Über Oxalsäure-imidchloride«<sup>2)</sup> habe ich beschrieben, wie aus dem Diphenyl- und den drei Di-tolyl-oxalimidchloriden durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Isatin resp. Methyl-isatin entsteht. Durch Übertragung dieser Reaktion auf die Di-anisyl-oxalimidchloride hoffte ich, Methoxyisatin zu erhalten. Dieses entsteht jedoch aus dem Di-*o*-anisyl-oxalimidchlorid gar nicht und aus der entsprechenden *p*-Verbindung als Nebenprodukt nur in ganz geringer Menge, während man in beiden Fällen als Hauptprodukt Oxal-anisidid-di-sulfosäure erhält.



Das als Ausgangsmaterial dienende Oxal-*p*-anisidid wurde aus *p*-Anisidin und wasserfreier Oxalsäure durch Erhitzen auf 160° dargestellt. Schmp. 261° nach Umkrystallisieren aus Eisessig, wie Bischoff und Fröhlich<sup>3)</sup> ihn angeben.

50 g Oxal-*p*-anisidid werden mit 200 ccm Benzol und 100 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht und das Gemisch 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen in Eiswasser scheiden sich 38 g des Imidchlorids als gelbes Krystallpulver ab; aus der Mutterlauge können durch Eindunsten noch 5 g gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt demnach 43 g = 76.5 % der Theorie.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **309**, 235 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2650 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3975 [1906].

Das Imidchlorid ist unlöslich in Wasser, spureweise löslich in Gasolin, sehr schwer löslich in Ligroin, mäßig löslich in Essigäther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen auf; dabei entweicht Salzsäure, während sich Oxal-*p*-anisidid krystallinisch ausscheidet. Umkrystallisiert aus Ligroin mit etwas Benzol bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 150°.

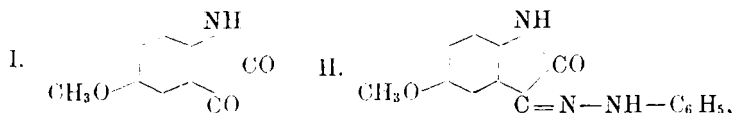
0.2244 g Sbst. : 0.4687 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O. — 0.2580 g Sbst.: 0.2185 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 56.97, H 4.15, Cl 21.07.

Gef. » 56.96, » 4.58, » 20.94.

Di-*p*-anisyl-oxalimidchlorid löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe, die beim Erwärmen der Lösung in braunrot übergeht. Enthält die Schwefelsäure Anhydrid, so zeigt die Lösung die Farbe der Fehlingschen Lösung.

Man trägt 10 g des fein gepulverten Imidchlorids in 50 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure, welche auf dem Wasserbad erwärmt wird, in kleinen Portionen ein und erhitzt das Gemisch noch 5 Minuten lang, worauf man dasselbe auf gestoßenes Eis gießt. Sofort scheidet sich ein dicker, weißer Krystallbrei von Oxal-*p*-anisididdisulfosäure aus. Wird das dunkelrote Filtrat davon in der Weise weiter verarbeitet, wie ich es bei der Darstellung des Isatins aus Diphenyl-oxalimidchlorid angegeben habe<sup>1)</sup>, so kann man eine ganz geringe Menge *p*-Methoxy-isatin



(I), die jedoch zur Untersuchung nicht ausreicht, isolieren. Besser ist die Ausbeute, wenn man das Filtrat schwach essigsauer macht und in der Wärme mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Dabei fällt das *p*-Methoxy-isatin-phenylhydrazon (II) in gelben Flocken aus. Ausbeute 0.8 g aus 40 g Imidchlorid. Man krystallisiert dasselbe zuerst aus Benzol, dann aus absolutem Alkohol um und erhält es so in dunkelgelben, haarförmigen Nadeln vom Schmp. 219°. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, verhältnismäßig leicht löslich in Aceton und Essigäther, unlöslich in Gasolin und Wasser.

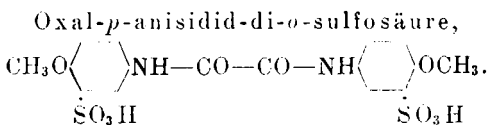
0.1030 g Sbst.: 0.2560 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.1685 g Sbst.: 24.4 ccm N (13.5°, 707 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 67.42, H 4.87, N 15.73.

Gef. » 67.78, » 5.18, » 15.87.

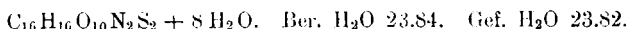
<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2653 [1907].

Da mannigfache Veränderungen in der Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Di-*p*-anisyl-oxalimidchlorid die Ausbeute an Phenylhydrazon nicht verbesserten, mußte ich auf eine weitere Untersuchung verzichten<sup>1)</sup>.

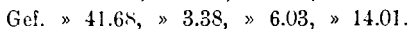
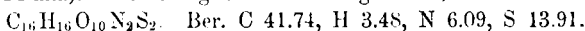


Diese Säure entsteht in der oben beschriebenen Weise als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Di-*p*-anisyl-oxalimidchlorid. Sie ist außerordentlich leicht und unter starker Abkühlung in Wasser löslich, schwer in verdünnten Säuren, spurenweise in Alkohol, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen nicht. Sie krystallisiert aus Gemischen von Alkohol oder Aceton mit Wasser, am besten aber, indem man sie in Wasser löst und mit etwas Salzsäure ausfällt. Man erhält sie so in feinen, weißen Nadeln und Prismen, die bei 261° unter Aufschäumen schmelzen und 8 Moleküle Krystallwasser enthalten. Beim Entwässern wird die Substanz erst gelb, dann wieder weiß. Die wasserfreie Substanz nimmt das Krystallwasser unter Erwärmung wieder auf, indem sie erst gelb, dann wieder weiß wird. Der Geschmack ist erst kühlend, dann bitter.

1.6880 g lufttrockne Substanz verloren beim Erhitzen im Vakuum auf 115° 0.4020 g Wasser.



0.3010 g Sbst.: 0.4600 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O. — 0.3138 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 724 mm). — 0.1648 g Sbst.: 0.1681 g BaSO<sub>4</sub>.



Die Säure gibt keine Färbung mit Eisenchlorid und reduziert ammoniakalische Silberlösung auch in der Wärme nicht. Sie löst sich in Soda, Ammoniak und Alkalien, wobei die betreffenden Salze sich auch aus verdünnter Lösung in weißen Nadeln ausscheiden. Man erhält dieselbe Säure, wenn man Oxal-*p*-anisidid mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

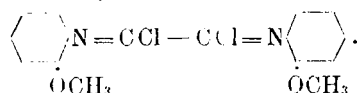
Kocht man 5 g Oxal-*p*-anisidid-di-*o*-sulfosäure mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure von 30 % 1 Stunde lang unter Rückfluß, so scheidet sich beim Erkalten die *p*-Anisidin-*o*-sulfosäure in Körnern aus. Durch Analyse und durch Darstellung der Benzal- und der Diazoverbindung, die ebenfalls analysiert worden sind, konnte ich die

<sup>1)</sup> Ich bin mit Versuchen beschäftigt, das Methoxy-isatin auf einem anderen Wege darzustellen.

Identität dieser Anisidin-sulfosäure mit der in der vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen 1-Methoxy-4-amido-benzol-2-sulfosäure beweisen, wodurch zugleich die Stellung der Sulfogruppe in der Oxal-*p*-anisidid-di-*o*-sulfosäure bestimmt ist.

Schließlich habe ich die Anisidinsulfosäure in die 4-Amido-1-phenol-2-sulfosäure übergeführt, indem ich 6 g derselben mit 60 ccm  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 175—180° erhitze. Es ist wichtig, diese Bedingungen genau einzuhalten, denn nach Gattermann<sup>2)</sup> läßt sich in derselben Amidophenolsulfosäure die Sulfogruppe durch Wasserstoff ersetzen, wenn man 1 g derselben mit 25 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Salzsäure 6 Stunden auf 160° erhitzt. Ich erwähne diesen Versuch, weil meines Wissens die Verseifung von Phenoläthern durch Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure auf 175—180°, eine Methode, die auch in anderen Fällen oft gute Dienste leistet, in der Literatur noch nicht beschrieben ist.

Di-*o*-anisyl-oxalimidchlorid,



Das Oxal-*o*-anisidid, welches als Ausgangsmaterial zu dem Imidchlorid dient, wurde durch Erhitzen von *o*-Anisidin mit wasserfreier Oxalsäure auf 175° dargestellt; es bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 245° (Bischoff und Fröhlich<sup>3)</sup> 246°).

20 g Oxal-*o*-anisidid werden in 75 ccm Benzol suspendiert; nach Zugabe von 40 g Phosphorpentachlorid wird das Gemisch auf dem Wasserbad 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man versetzt es darauf mit 150 ccm Gasolin und kühlt in Eiswasser ab, bis neben braunem Harz Krystalle sich abzuscheiden beginnen. Von diesen gießt man die Lösung rasch ab und destilliert sie auf dem Wasserbad im Vakuum so lange ab, bis nichts mehr übergeht. Die zurückbleibende rote Masse, welche krystallinisch fest wird, wird mit wenig Ligroin, aus dem sich beim Erkalten das Chlorid abscheidet, ausgekocht. Ausbeute 8 g = 35.6 % der Theorie.

Das Imidchlorid wird aus Ligroin umkrystallisiert und bildet kleine, rhombenförmige, gelbe Tafeln vom Schmp. 101°.

0.2257 g Sbst.: 0.4718 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O. — 0.1910 g Sbst.: 0.1607 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 56.97, H 4.15, Cl 21.07.

Gef. » 57.01, » 4.47, » 20.80.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2109 [1909].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 1938 [1894].

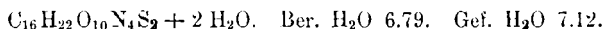
<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 3973 [1906].

Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin, sehr schwer in Gasolin, unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Eisessig wird er in Oxal-*o*-anisidid zurückverwandelt. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in rot umschlägt.

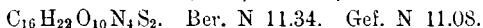
#### Oxal-*o*-anisidid-disulfosäure.

4 g Imidchlorid werden fein gepulvert in 15 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure, die auf dem Wasserbad erwärmt wird, rasch eingetragen. Die Masse, welche dabei zu einem festen Brei erstarrt, wird noch weitere 10 Minuten erhitzt und dann in Eiswasser eingetragen. Den ausgeschiedenen weißen Niederschlag, welcher sich so nicht absaugen läßt, bringt man durch Erwärmen, wenn nötig mit Zusatz von Wasser, zur Lösung und läßt ihn langsam auskrystallisieren. Im Filtrat davon läßt sich kein Körper, der die Reaktionen des Isatins zeigt, nachweisen. Die so dargestellte Oxal-*o*-anisidid-disulfosäure scheidet sich aus Wasser auf Zusatz von Salzsäure in haarförmigen Krystallen aus, die eine gallertartige Masse bilden und sich auch beim Absaugen wie eine solche verhalten. Zur Reinigung führt man sie in das Ammoniumsalz über, das aus der wäßrigen Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak ausfällt und aus Wasser in weißen Prismen krystallisiert. Einen Schmelzpunkt hat es nicht.

0.9737 g lufttrockne Substanz verloren bei 115° im Vakuum 0.0694 g Wasser.

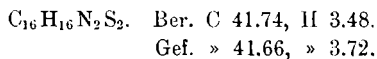


0.2103 g Sbst.: 21.6 ccm N (17.5°, 709 mm).



Aus der wäßrigen Lösung dieses Ammoniumsalzes wird durch Zusatz von Säure die Oxal-anisidid-di-sulfosäure ausgefällt und aus Wasser mit wenig Salzsäure umkrystallisiert. Auch auf diese Weise erhält man sie in dem oben beschriebenen Zustand, ihr Schmelzpunkt liegt bei 271°, wobei sie sich unter Aufschäumen zersetzt.

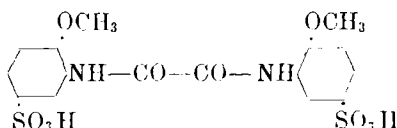
0.2216 g Sbst. (im Vakuum bei 115° getrocknet): 0.3385 g CO<sub>2</sub>, 0.0742 g H<sub>2</sub>O.



Die Oxal-*o*-anisidid-disulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen nicht. Aus Eisessig mit Wasser krystallisiert sie in farblosen Nadeln, die an der Luft unter Verlust von Essigsäure rasch verwittern. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung keine Färbung, aber einen weißen Niederschlag, der sich in der Wärme löst und beim Erkalten in weißen

Nadeln wieder auskrystallisiert. Auch mit anderen Metallsalzen entstehen Niederschläge. Die wäßrige Lösung reagiert sowohl auf Lackmus, als auch auf Kongo sauer. Aus Oxal-*o*-anisidid entsteht beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Disulfosäure.

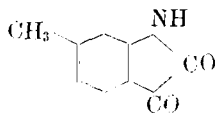
Über die Stellung der Sulfoxygruppe im Molekül kann ich nur die Vermutung aussprechen, daß sie sich in der  $\mu$ -Stellung zum Methoxyl befindet, und daß die Formel der Säure daher wahrscheinlich



ist.

Zu meiner ersten Abhandlung »über Oxalsäure-imidchloride«<sup>1)</sup> habe ich Folgendes nachzutragen:

Dasselbst habe ich die Darstellung eines Methylisatins aus *m*-Tolyloxalimidchlorid beschrieben, dessen Konstitution noch aufzuklären war. Die damals ausgesprochene Vermutung, daß diesem Körper die nebenstehende Formel zukäme, und daß er daher mit dem von Findekle<sup>2)</sup> aus der entsprechenden Methyl-phthalon-aminsäure dargestellten *m*-Methylisatin identisch sei, hat sich bestätigt.



Das Verfahren zur Darstellung von *m*-Methylisatin habe ich in folgender Weise abgeändert:

170 g fein gepulvertes *m*-Tolyloxalimidchlorid werden in Portionen von 5 g in je 20 ccm reine, konzentrierte Schwefelsäure, die in einem Bad von 90—95° erwärmt wird, allmählich eingetragen. Das Gemisch wird so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe in verdünntem Alkali klar löslich ist, und sodann auf Eisstücke gegossen. Die so erhaltenen, dunkelbraunen, wäßrigen Lösungen werden vereinigt und mit Essigäther erschöpfend ausgeschüttelt, bis er nicht mehr gelb gefärbt wird. Beim Eindunsten desselben erhält man einen braunen Rückstand, aus welchem ein Teil des *m*-Methylisatins auskrystallisiert. Man saugt die Krystalle scharf ab und trocknet sie auf Ton (10 g). Die abgesaugte Mutterlauge wird über Ätzkali im Vakuum weiter eingedunstet und ergibt dann eine zweite Krystallisation (7 g). Man erhält demnach aus 170 g *m*-Tolyloxalimidchlorid 17 g rohes *m*-Methylisatin = 18.9% der Theorie. Das Rohprodukt wird erst aus Wasser und schließlich aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Das *m*-Methylisatin ist unlöslich in Ligroin, spurenweise löslich in Benzol und Äther, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, leicht löslich in Eisessig. Es gibt alle für Isatin

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2650 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3551 [1905].

charakteristischen Reaktionen und bildet orangerote, gefiederte Nadelchen vom Schmp. 182° nach Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol.

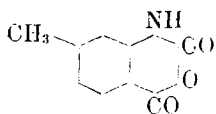
0.2562 g Subst.: 0.6311 g CO<sub>2</sub>, 0.1015 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.08, H 4.35.

Gef. » 67.18, » 4.40.

Bis auf den Schmelzpunkt stimmen die Eigenschaften meines *m*-Methylisatins mit den Angaben von Findekle<sup>1)</sup> überein. Während er als Schmp. 169° angibt, schmilzt mein Präparat bei 182°<sup>2)</sup>. Daß beide trotzdem dieselbe Konstitution haben, ist im Folgenden bewiesen.

Oxydiert man das nach meinem Verfahren dargestellte *m*-Methylisatin nach der Vorschrift, nach welcher Kolbe<sup>3)</sup> die Isatosäure aus Isatin dargestellt hat, und welche Panaotovic<sup>4)</sup> zu dem gleichen Zweck beim *p*-Methylisatin anwandte, so erhält man die *m*-Homo-isatosäure von nebenstehender



Formel.

In eine Suspension von 4 g. fein gepulvertem *m*-Methylisatin in 50 ccm Eisessig werden unter Kühlung in Eiswasser 4 g Chromsäure in kleinen Portionen so langsam eingetragen, daß sich das Gemisch nicht erwärmt. Nachdem es über Nacht in Eiswasser gestanden hat, wird es 1 Stunde lang auf 40—50° und darauf 1/2 Stunde auf 55—60° erwärmt. Hierauf verdünnt man mit Wasser und setzt soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis sich das Chromsalz gelöst hat. Dabei scheidet sich die *m*-Homo-isatosäure als gelblicher, krystallinischer Niederschlag ab. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol, bildet sie glänzende, gelbliche Blättchen vom Schmp. 226°.

0.2341 g Subst.: 16.9 ccm N (17°, 717 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 7.91. Gef. N 7.89.

Ihre Eigenschaften stimmen mit den von Niementowski und Rozanski<sup>5)</sup> angegebenen, welche sie aus *m*-Homoanthranilsäure durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureester dargestellt haben, überein. Um mein Präparat damit vergleichen zu können, habe ich die *m*-Homoisatosäure dargestellt, aber nicht nach Niementowski und Rozanski, sondern nach den viel bequemeren Verfahren, welches Erdmann<sup>6)</sup> für die Darstellung von Isatosäure aus Anthranilsäure angegeben hat. Leitet man nach seiner Vorschrift Phosgen in eine Sodalösung von

<sup>1)</sup> l. e.

<sup>2)</sup> Meine erste Angabe, nach der ich 165° gefunden habe, hat sich somit als falsch erwiesen.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 469 [1884].

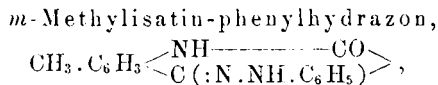
<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 58 [1886].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 22, 1675 [1889]. <sup>6)</sup> Diese Berichte 32, 2164 [1899].

*m*-Homo-anthranilsäure ein, so fällt die *m*-Homo-isatosäure sofort rein aus. Beide Präparate derselben, sowie auch die aus beiden dargestellte *m*-Homoanthranilsäure und das *m*-Homoanthranilsäure-amid erwiesen sich als identisch. Daher kommt dem von mir dargestellten *m*-Methyl-isatin ebenso, wie dem von Findeklee die schon S. 2116 angegebene Formel zu.

Zur Charakterisierung des *m*-Methylisatins habe ich die beiden folgenden Derivate neu dargestellt.

Das

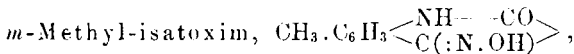


entsteht beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung von *m*-Methylisatin mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin in verdünnter, essigsaurer Lösung. Es ist spurenweise löslich in Ligroin, Benzol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, leicht löslich in Eisessig und Aceton, nicht löslich in Wasser. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet es goldgelbe, haarförmige Nadeln vom Schmp. 236°.

0.1324 g Subst.: 19.8 ccm N (15°, 725 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ . Ber. N 16.73. Gef. N 16.70.

Das



scheidet sich in blättrigen Krystallen aus, wenn man eine heiße, wäßrige Lösung von *m*-Methylisatin mit einer die theoretische Menge freies Hydroxylamin enthaltenden Lösung versetzt. Es ist unlöslich in Ligroin, Benzol, Äther, Chloroform, sehr schwer löslich in Methylalkohol und Wasser, schwer löslich in Essigäther und Alkohol. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet es gelbe Blättchen vom Schmp. 235°.

0.1489 g Subst.: 21.6 ccm N (16°, 709 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 15.90. Gef. N 15.76.