

gemischte Säureanhydride $R.CO.O.CO.R_1$ leichter Kohlendioxyd abzugeben im Stande sind, als die nicht gemischten. Es liegt nach dieser Richtung, ein, wie mir scheint, recht bearbeitungswertes und auch sehr ausgedehntes Arbeitsgebiet vor; denn es bilden die im vorhergehenden angeführten Spezialfälle des allgemeinen Typus $E_1-C(=E_2)-E_2-C(=E_2'')-E_1'$ nur einen kleinen Teil der sämtlichen, theoretisch denkbaren Fälle, von denen sicher eine größere Anzahl sich noch im Laufe der Zeit wird realisieren lassen.

**408. J. Houben, Walter Brassert und Leo Ettienger:
Über aromatische Nitrosoverbindungen, Azomethincarbon-
säuren und die Darstellung der Chinonoxim-carbonsäure.**

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Wie Houben und Brassert¹⁾ gezeigt haben, verliert die 5-Nitroso-*N*-methyl-anthranilsäure beim Kochen mit Alkalien Methylamin, und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der *p*-Nitrosophenol- oder *p*-Chinonoxim-carbonsäure. Der Vorgang ist offenbar analog der durch Alkali zu bewirkenden Zersetzung des *p*-Nitrosodimethylanilins²⁾. Gibt man dem einen der hierbei auftretenden Spaltstücke die Formel eines Chinonoxims, so müßte man das ihm entsprechende Produkt aus 5-Nitroso-methylanthranilsäure als *p*-Chinonoximcarbonsäure auffassen, es sei denn, daß man dem Carboxyl einen wesentlich modifizierenden Einfluß auf die Spaltung zusprechen wollte.

Entscheidend für die Auffassung des Spaltprodukts aus *p*-Nitrosodimethylanilin ist lange Zeit die Beobachtung von H. Goldschmidt³⁾ gewesen, daß *p*-Nitrosophenol identisch ist mit dem Monoxim des *p*-Chinons. Hantzsch⁴⁾ hat aber inzwischen gezeigt, daß das *p*-Chinonoxim eine »Pseudosäure mit Ionisationsisomerie« ist, und die neuerdings im Laboratorium des genannten Forschers von Sluiter⁵⁾ gemachten Versuche scheinen zu beweisen, daß in nicht ionisierenden Lösungsmitteln die Verbindung als wirkliches Nitrosophenol vorhanden ist, während die Alkalisalze sich vom Chinonoxim ableiten.

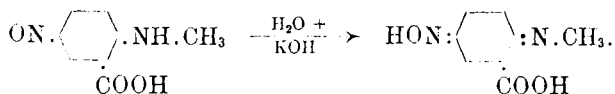
¹⁾ Diese Berichte **40**, 4739 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **7**, 964 [1874].

³⁾ Diese Berichte **17**, 213 [1884]. ⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1004 [1902].

⁵⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **25**, 8 [1906].

Damit haben also Anschauungen Raum gewonnen, die gerade das Gegenteil der früheren zum Ausdruck bringen.

Anscheinend liegen ganz ähnliche Verhältnisse bei der Säure vor, die durch Einwirkung von wäßrigem Alkali auf die 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure gebildet wird. Ehe diese aber nicht endgültig von uns aufgeklärt sind, wollen wir es bei der bisherigen Bezeichnung der Säure als Chinonoxim-carbonsäure belassen. Wir halten es sogar nicht für ausgeschlossen, daß die 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure in wäßrig-alkalischer Lösung selbst eine Umlagerung im folgenden Sinne erfährt:



Dafür lassen sich verschiedene Gründe ins Feld führen: Einmal ist der Farbenumschlag, den die Säure beim Lösen in Alkali zeigt, ein besonders intensiver, von Smaragdgrün in Schwarzbraun, während in wasserfreiem, alkoholischem Alkali die grüne Farbe vollkommen erhalten bleibt, und weiterhin stimmt ihr chemisches Verhalten gut mit dieser Annahme überein. So ist die Leichtigkeit, mit welcher die Säure in alkalischer Lösung Methylamin abspaltet, um in Chinonoximcarbonsäure überzugehen, vielleicht damit zu erklären, daß sie in solcher Lösung eine Chinonimid-oximcarbonsäure vorstellt. Denn bekanntlich spalten sich zweifach an ein Kohlenstoffatom gebundene Ammoniak- und Aminreste im allgemeinen bedeutend leichter ab als die einfach gebundenen. Behielte sie in alkalischer Lösung die Konstitution eines wirklichen Nitrosokörpers, so wäre überdies zu erwarten, daß sie sich unter solchen Umständen leicht mit Verbindungen kondensieren ließe, die eine »saure« Methylengruppe enthalten. Bekanntlich haben Ehrlich und Sachs und ihre Schüler¹⁾ die *p*-Nitrosoaniline leicht in dieser Weise kondensieren können.

Es stellte sich heraus, daß die analoge Kondensation der 5-Nitrosomethylanthranilsäure in wäßrig-alkalischer Lösung nur geringe Ausbeute liefert. Ganz anders, wenn man mit wasserfreier Lösung arbeitet, also die Kondensation in alkoholischer Lösung unter dem Einflusse von Natriumalkoholat vor sich gehen läßt. Sie verläuft dann in idealer Weise, vielleicht aus dem Grunde, weil die Bedin-

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2341 [1899]; **33**, 959 [1900]; **34**, 118, 494, 3047 [1901]; **35**, 1224, 1437, 2704, 3319, 3507 [1902]; **36**, 757, 959, 1132, 3221, 3233 [1903]; **37**, 1872, 2638 [1904]; **41**, 112 [1908].

gungen zur Umlagerung in einen Oximkörper¹⁾ vermieden sind. Es ist allerdings im Auge zu behalten, daß, wie wir gefunden haben, die Ehrlich-Sachssche Kondensation überhaupt in wasserfreier Lösung sich besser vollzieht als in wasserhaltiger. Es empfiehlt sich daher, an Stelle der von den genannten Autoren als Kondensationsmittel meist benutzten Natronlauge Natrium-äthylat oder -methylat in absolut alkoholischer Lösung anzuwenden. So erhält man in den meisten Fällen bedeutend bessere Resultate. Besonders wird auch die manchmal schon während der Kondensation einsetzende Spaltung des entstandenen Azomethins vermieden.

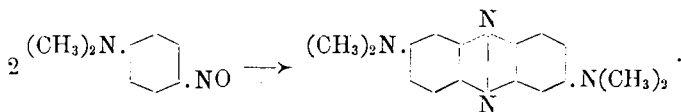
Indem wir die Kondensation in wasserfreier Lösung vornahmen, gelang es uns, nicht nur die *p*-Nitrosoderivate der Alkylanthranilsäuren selbst, sondern auch die nitrosierten Ester in Azomethinverbindungen überzuführen, ohne daß eine Verseifung eintrat. Und zwar vollzogen sich Kondensationen, die mit Natronlauge gar nicht durchzuführen waren, mit Natriumalkoholat in der elegantesten und ergiebigsten Weise. Die prächtig grünen Ester verwandeln sich dabei fast momentan in leuchtend gelbe oder rote Verbindungen. Bei der großen Zahl von Kombinationen, die hier möglich sind, haben wir uns mit wenigen Beispielen begnügen müssen, obschon die ausnehmende Schönheit der neuen Azomethine, die in vielen Fällen herrlich dichroitisch sind, beinahe verlockend genug erschien, jedes einzelne darzustellen.

Auch noch nach anderer Richtung bewährten die *p*-Nitrososäuren und ihre Ester ihre ausgezeichnete Reaktivität. Erwärmt man sie mit Anilinchlorhydrat, mit β -Phenyl-naphthylamin, β -Äthyl-naphthylamin, Diphenyl-*m*-phenylendiamin, Ditolyl-naphthylendiamin, Toluylendiamin usw. in Eisessig unter Zusatz von Chlorwasserstoff, so entstehen die mannigfaltigsten blauen, roten und violetten Farbstoffe, offenbar Analoga zu den zahlreichen Phenazin-Farbstoffen, die als Toluylenrot, Toluylenblau, Neutralviolett, Azingrün, Indazin usw. sich im Handel befinden. Die neuen Farbstoffe sind augenscheinlich Carbonsäuren und Carbonsäureester der eben genannten, wenn man diese noch um ein Methyl vermindert denkt.

Versucht man die 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure mit Salmiaklösung und Magnesium oder Zink zu reduzieren, so entfärbt sie sich in ammoniakalischer Lösung bald, um sodann nach und nach in einen intensiv blauen Farbstoff überzugehen. Dieser Übergang ist wohl dem

¹⁾ Es mag hier darauf hingewiesen sein, daß, wie J. Schmidt (diese Berichte **42**, 498 und 1886 [1909]) kürzlich gefunden hat, auch aliphatische Nitrosoverbindungen, wie z. B. der Nitrosobernsteinsäureester, beim Schütteln mit wässrigen Alkalien in Oximidverbindungen übergehen können.

Übergang des *p*-Nitrosodimethylanilins in den blauen Farbstoff an die Seite zu setzen, der bei der Darstellung des Nigrisins entsteht:



Indessen deuten die Analysen auf eine Zwischenstufe hin, die etwa dem Verhältnis von Toluylenblau zu Toluylenrot entsprechen würde.

Das genauere Studium der 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure und ihrer zahlreichen charakteristischen Reaktionen und Derivate, besonders aber der aus ihr hervorgehenden Chinonoxim-carbonsäure, wurde wesentlich erleichtert dadurch, daß es uns gelang, eine ergiebige und bequeme Darstellungsmethode für die Säure aufzufinden. Während wir sie früher mittels der O. Fischer-Heppschenschen Umlagerung aus dem Nitrosamin der Methylanthranilsäure in geringer Menge gewannen, stellen wir sie jetzt aus der leicht zugänglichen Methylanthranilsäure selbst durch direkte Nitrosierung¹⁾ in rauchender Salzsäure dar. Während die Nitrosierung in verdünnter, wäßriger Salzsäure, auch wenn diese ca. 25-prozentig ist, das farblose, ätherlösliche Nitrosamin entstehen läßt, ist das Resultat ein ganz anderes, wenn man als Lösungsmittel rauchende Säure anwendet: Es entsteht in etwa 80-prozentiger Ausbeute die intensiv grüne, ätherunlösliche *p*-Nitroso-methylanthranilsäure, die aus Alkohol in glänzenden, blaugrünen Prismen anschießt. Der Unterschied beider Verfahren kann sich also kaum augenfälliger gestalten.

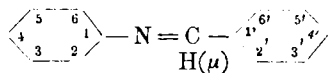
Ebenso erfolgreich waren glücklicherweise unsere Bemühungen um eine glatte und ergiebige Darstellung der Chinonoxim-carbonsäure, die Houben und Brassert nur in ganz geringer Menge und in so zersetzlichem Zustande hatten gewinnen können, daß eine genaue Untersuchung dieser reaktiven Säure vorerst aussichtslos erschienen war. Zersetzte sich doch ihre wäßrige Lösung bereits in Berührung mit Filtrierpapier. Wir fanden, daß die Säure starken Alkalien gegenüber beständiger ist als schwächeren oder gar Säuren gegenüber, daß man daher bei der Zersetzung der Nitrosomethylanthranil-

¹⁾ Ob man es hier in der Tat mit einer direkten Substitution des *p*-Wasserstoffatoms zu tun hat, oder ob man mit der intermediären Entstehung des Nitrosamins rechnen muß, denke ich in einer besonderen Abhandlung noch zu erörtern.
Houben.

säure nicht, wie wir es zuerst geglaubt hatten, mit abgeschwächten also kohlen-sauren, sondern mit freien Alkalien arbeiten muß. War die oben wiedergegebene Vorstellung, wonach die Nitrosomethyl-anthranilsäure in wäßrig-alkalischer Lösung eine Chinonimidoxim-carbonsäure ist, richtig, so konnte man hoffen, sie einfach durch kurzes Stehenlassen mit Alkali in Chinonoximcarbonsäure verwandeln zu können. Denn der Methylimidorest mußte sich dann mit ähnlicher Leichtigkeit entfernen lassen, wie bei der Spaltung eines Aldehydimids in Aldehyd und Base. Wirklich ergab es sich, daß ein kurzes Stehenlassen der Nitrosomethylanthranilsäure mit verdünntem Alkali genügt, um sie quantitativ in Chinonoximsäure zu verwandeln, die sich beim Ansäuern danu in breiten, blaugrünen Nadeln ausscheidet und, was der größte Vorteil des Verfahrens ist, von un- vermuteter Beständigkeit erweist. Damit ist auch diese schöne Säure, deren Seidenglanz und Ätherlöslichkeit sie sofort von der Nitroso- methylanthranilsäure unterscheidet, eine leicht und bequem zugäng- liche Substanz geworden.

Ihre Reaktivität ist eine ähnliche wie die der Nitrosomethyl- anthranilsäure. So läßt sie sich ebenso wie diese mit Verbindungen, die »saure« Methylene aufweisen, kondensieren. Ebenso gibt sie mit Abkömmlingen des β -Naphthylamins, des *m*-Phenylen-, Toluylen- und Naphthylendiamins prächtige Farbstoffe, die sich zu denen aus Ni- trosomethylanthranilsäure augenscheinlich im Verhältnis der Indophe- nol- zu den Indamin-Farbstoffen befinden.

Was die Nomenklatur der unten beschriebenen Kondensations- produkte betrifft, so hat seinerzeit Möhlau¹⁾ für die Gruppe :C:N. die Bezeichnung »Azomethin« eingeführt. Ehrlich und Sachs²⁾ nennen dementsprechend die einfachste Form, das Benzylidenanilin, »Phenylazomethinphenyl« und bezeichnen nach dem Schema:



die Substitution in den Kernen mit Zahlen, in der Methingruppe durch μ . Wenn auch in unserem Falle besonders lange und unübersicht- liche Namen nötig werden, so haben wir es doch für richtig gehal- ten, uns der bestehenden Bezeichnungsweise zu bedienen, zumal sie bereits an einer ziemlichen Anzahl von Beispielen durchgeführt worden ist.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 2250 [1898]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2344 [1899].

Experimentelles.

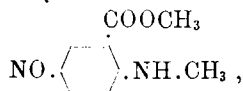
Kernnitrosierung der Methylantranilsäure in salzsaurer Lösung.

5-Nitroso-methyl-antranilsäure.

20 g reine Methylantranilsäure werden in einem Rundkolben in 150 ccm rauchender Salzsäure gelöst, was, wenn die Aminsäure fein zerrieben ist, keine Schwierigkeiten macht, unter Umständen auch durch gelindes Erwärmen unterstützt werden darf, wobei indessen Sorge zu tragen ist, daß größere Mengen Chlorwasserstoff nicht entweichen. Man kühlt nun mit Eis-Kochsalz ab und versetzt allmählich mit 9.5 g, etwas mehr als der berechneten Menge, fein zerriebenen Natriumnitrits unter ständigem Umschütteln. Schließlich läßt man die Reaktionsflüssigkeit 24 Stunden an einem nicht zu warmen Orte, falls sich Anzeichen von Zersetzung zeigen, im Eisschrank stehen, kühlt sodann wieder mit Eis-Kochsalz und saugt den entstandenen gelben Niederschlag auf ein doppeltes, gehärtetes Filter ab. Er wird mit wenig eiskaltem Alkohol, darauf mit Äther gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen, schließlich in einem Porzellanmörser mit etwa 300 ccm Wasser verrieben. Am besten setzt man dem Wasser etwas weniger als die berechnete Menge an Soda oder Natriumacetat zur Bindung der Salzsäure zu. Das gelbe Chlorhydrat verwandelt sich dabei in die prächtig smaragdgrüne 5-Nitroso-*N*-methylantranilsäure, die abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Sie ist sofort rein. Ausbeute 75—80 % der theoretisch möglichen. Alkohol und Eisessig können als Krystallisationsmittel dienen. Auch heißes Wasser löst nicht unbeträchtlich.

Das Chlorhydrat der Säure ist löslich in verdünnter Salzsäure; von Wasser wird es unter Abscheidung der freien Nitrososäure bereits zersetzt. In konzentrierter Salzsäure ist es nur wenig löslich.

Den

5-Nitroso-*N*-methyl-antranilsäure-methylester,

gewannen wir zunächst nur in geringer Menge auf folgende Weise: 1 g Methylantranilsäuremethylester wurde in 5 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohols gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und mit 1.4 g Amylnitrit (2 Mol.) versetzt. Die Lösung färbte sich stark rotgelb und blieb nach halbstündigem Stehen in schmelzendem Eise etwa 2 Stunden bei Zimmertemperatur sich überlassen. Dann wurden durch Zugabe absoluten Äthers die Chlorhydrate des unveränderten und des nitrosierten Esters als gelbes Öl gefällt, die über-

stehende Flüssigkeit abgossen, mit etwas Äther nachgewaschen und die letzten Reste des Äthers im Vakuum sorgfältig entfernt. Dann wurde wenig mit Eisstückchen durchsetztes Wasser zugegeben. Dadurch ging das Chlorhydrat des nicht angegriffenen Esters in Lösung, während der nitrosierte aus seinem Chlorhydrat frei gemacht wurde. Er schied sich in schönen, hellgrünen Flocken aus, die abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. So erhielt man 0.35 g entsprechend 29.7 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Durch Erwärmen mit einem Gemisch von viel Petroläther mit wenig Ligroin konnte er in Lösung gebracht werden. Beim Abkühlen krystallisierte er in hellgrünen Nadelchen vom Schmp. 119° (korr.) heraus.

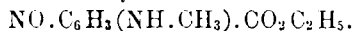
0.1755 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1332 g Sbst.: 16.7 ccm N (33-proz. KOH: 22°, 758.4 mm Hg).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.62, H 5.19, N 14.46.

Gef. » 55.29, » 5.28, » 14.25.

In besserer Ausbeute gewannen wir den Ester, wenn wir die Nitrosierung in konzentrierter Salzsäure vornahmen: 5 g Ester (Kp₁₆ 131—133°) werden in 20 ccm rauchender Salzsäure unter guter Eiskühlung gelöst und allmählich mit 3 g fein zerriebenem Natriumnitrit versetzt. Man läßt unter zeitweiligem Schütteln den verschlossenen Kolben 30 Stunden in Eis stehen, wodurch man eine dunkle Lösung erhält, die unter Eiskühlung vorsichtig mit eiskalter Sodalösung neutralisiert wird. Es fällt eine gummiöse, grüne Masse, die durch Zugabe von kaltem Wasser und Reiben mit einem Glasstabe noch beträchtlich zunimmt. Sie wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus heißem Ligroin krystallisiert. Schmp. 119°. Ausbeute 2.6 g entsprechend 45 % der theoretisch möglichen.

5-Nitroso-N-methylantranilsäureäthylester,



Der Ester wurde zunächst ebenfalls in alkoholischer Lösung gewonnen. Dabei war die Ausbeute indessen äußerst gering, und aus 12.5 g Methylantranilsäureäthylester (Kp₁₃ 141—142°) wurden nur 0.5 g Nitrosoester erhalten. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt man ihn in schönen, grasgrünen Nadelchen, die bei 87—88° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmolzen. Vor der Analyse wurde er abermals krystallisiert, ohne daß er seinen Schmelzpunkt änderte.

0.1145 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 16.2 ccm N (33-proz. KOH: 18.5°, 747.7 mm Hg).

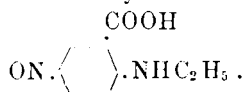
C₁₁H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.65, H 5.81, N 13.49.

Gef. » 57.29, » 6.03, » 13.29.

Später lernten wir auch diesen Ester in bedeutend besserer Ausbeute darstellen: 4.5 g Methylantranilsäureäthylester wurde in 15 ccm rauchender Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 2.6 g fein zer-

riebenem Natriumnitrit allmählich versetzt. Die weitere Behandlung war genau der beim Metylester mitgeteilten entsprechend und lieferte 2 g des Nitrosoesters. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Krystallisieren aus Ligroin etwas höher als der oben angegebene, nämlich bei 89°. Die Verbindung löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, übrigens auch beträchtlich in heißem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten in langen, seidglänzenden, grünen Fäden abscheidet. Ausbeute 40 % der theoretischen.

5-Nitroso-*N*-äthylanthranilsäure,



Darstellung aus *o*-Äthylnitrosamin-benzoesäure durch Umlagerung.

2 g der *o*-Äthyl-nitrosamin-benzoesäure¹⁾ vom Schmp. 90—91° wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 5 ccm chlorwasserstoffgesättigten Alkohols unter Eiskühlung versetzt. Die Lösung färbte sich sogleich rotbraun und blieb vier Stunden in schmelzendem Eise, alsdann bei Zimmertemperatur stehen, bis der bald ausfallende gelbe Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Dieser wurde sodann abgesaugt und mit wenig eiskaltem, absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator wog das reingelbe Chlorhydrat 0.44 g. Aus der Mutterlauge schieden sich auf Zusatz von absolutem Äther noch größere Mengen minder reinen Salzes aus.

Zur Abscheidung der freien Nitrososäure wurde das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Soda in verdünnter Lösung verrieben, so daß alles in Lösung ging. Aus der Lösung wurde dann durch tropfenweises Zusetzen von Salzsäure die Säure vorsichtig ausgefällt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsiccator wog sie 0.25 g. Außerdem erhielt man aus unreinerem Chlorhydrat noch 0.4 g einer weniger reinen Säure.

Die Nitrososäure läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, ist aber namentlich in feuchtem Zustande sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, weshalb man gut tut, bei der Krystallisation Kohlendioxyd über die Lösung zu leiten und nicht zu lange zu erhitzen. Dann erhält man sie beim Erkalten in hellgrünen, rechteckig-prismatischen Stäbchen. Sie ist in Alkohol und Äther leicht löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, verpufft sie bei ca. 152° unter Entwicklung

¹⁾ D. Vorländer, diese Berichte **34**, 1645 [1901].

brauner Dämpfe, beginnt sich aber schon von 140° an langsam zu zersetzen.

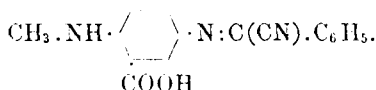
0.0982 g Sbst.: 0.2015 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1587 g Sbst.: 19.7 ccm N (33-proz. KOH; 19°, 747.2 mm Hg).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.66, H 5.15, N 14.4.
Gef. » 55.91, » 5.49, » 14.1.

Darstellung durch Nitrosierung der Äthylanthranilsäure in rauchender Salzsäure.

5 g Äthylanthranilsäure vom Schmp. 152° werden in 30 ccm rauchender Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit der berechneten Menge feinzerriebenen Natriumnitrits versetzt. Man läßt 24 Stdn. in Eis stehen, kühlt dann im Eis-Kochsalzgemisch noch stärker und saugt auf ein doppeltes gehärtetes Filter ab. Den verbleibenden gelben Niederschlag löst man in verdünnter Sodalösung, filtriert und fällt vorsichtig mit kalter verdünnter Salzsäure in möglichst berechneter Menge. Der grüne Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit Äther ausgezogen. So gewinnt man 1 g reine und 2 g weniger reine Substanz. Die ausgefällte Säure zeigt die oben angegebenen Eigenschaften. Sie ist weit empfindlicher als die 5-Nitroso-N-methylantranilsäure namentlich der Salzsäure gegenüber, die sie leicht in ein glänzendes, schwarzes Krystallpulver verwandelt. Aus viel heißem Wasser krystallisiert sie beim Abkühlen in glänzenden, grünen Nadelchen.

Kondensation von 5-Nitroso-N-methylantranilsäure mit Benzylcyanid. 4-Methylamino-3-carboxyphenyl- μ-cyanazomethin-phenyl,



4.5 g 5-Nitrosomethylantranilsäure werden in 120 ccm siedendem absolutem Alkohol gelöst, 3 g Benzylcyanid zugegeben und die heiße Lösung mit alkoholischer Natriumäthylatlösung versetzt. Unter Aufsieden und scharfem Farbenumschlag von grün in dunkelrot vollzieht sich die Kondensation, die durch kurzes Kochen vervollständigt wird. Sie ist beendet, wenn beim Abkühlen die Flüssigkeit völlig zu einem orangeroten Kuchen erstarrt. Dieser wird scharf abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen; er kann aus Alkohol in schönen roten Nadeln krystallisiert erhalten werden. Die Substanz stellt das Natriumsalz der oben bezeichneten Azomethinsäure

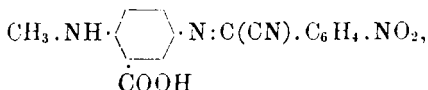
dar. In freiem Zustande erhält man diese, wenn man das Salz in warmem Wasser löst und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein Überschuß von Mineralsäure zu vermeiden ist und durch Eiskühlung nach dem Zusatz der Säure die Temperatur sofort wieder erniedrigt werden muß. Die gelbrote Azomethinsäure fällt aus und wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. In Äther ist sie in der Kälte so wenig löslich, daß sie damit ausgewaschen und von Mutterlauge befreit werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 223—224°.

0.1024 g Subst.: 0.2593 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1397 g Subst.: 0.3538 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1655 g Subst.: 21.6 ccm N (33-proz. KOH, 19°, 756.5 mm Hg).

C₁₆H₁₃O₂N₃. Ber. C 68.76, H 4.69, N 15.08.
Gef. » 68.06, 69.07, » 4.85, 4.71, » 15.09.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2.75 g d. h. 40% der Theoretischen. Die Verbindung färbt Baumwolle in gelben Tönen.

4-Methylamino-3-carboxyphenyl- μ -cyanazomethin-4'-nitrophenyl,

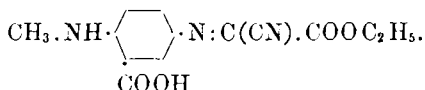


entsteht in ganz gleicher Weise wie das eben beschriebene Azomethin, wenn man die 5-Nitrosomethylanthranilsäure mit *p*-Nitrobenzylecyanid kondensiert. Es wurden dazu 5 g Nitrososäure, 2.7 g Nitrobenzylecyanid und 120 ccm absoluter Alkohol verwandt. Das Natriumsalz der Azomethinsäure ist dunkelrot, ebenso die freie Säure, die aus Eisessig in Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 260°.

0.1448 g Subst.: 0.3148 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1813 g Subst.: 27 ccm N (33-proz. KOH: 19°, 767 mm Hg).

C₁₆H₁₂O₄N₄. Ber. C 59.21, H 3.73, N 17.32.
Gef. » 59.29, » 3.99, » 17.28.

Die Ausbeute an reiner krystallisierter Verbindung betrug etwa 65 % der theoretischen. Die Säure löst sich noch weniger in Äther als die vorhergehende. Sie ist wie diese ein Farbstoff und fällt besonders durch den prächtigen Dichroismus auf, den sie in Krystallform zeigt, indem sie gleichzeitig rot und violettblau schimmert. Sie spaltet sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren leicht in eine Methylphenylendiamincarbonsäure und *p*-Nitrobenzylecyanid.

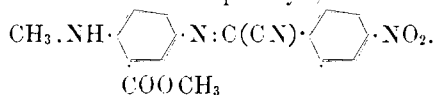
4-Methylamino-3-carboxyphenyl- μ -cyanazomethin-carbonsäureäthylester,

Zur Darstellung dieser Verbindung kondensiert man die 5-Nitrosomethylanthranilsäure mit Cyanessigester in alkoholischer Lösung mittels Natriumäthylat, am besten in folgender Weise: 2 g Nitrososäure werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, 1,5 g Cyanessigester, die berechnete Menge, zugefügt und auf 30° erwärmt. Dann nimmt man vom Feuer und gibt soviel Alkoholatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch ist. Die dunkelgrüne Farbe der Lösung schlägt rasch in Braunrot um. Nun erwärmt man eine Minute bis fast zum Sieden, läßt sodann 2 Stdn. in Eis stehen, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem, absolutem Alkohol. Hierauf löst man ihn in Wasser und säuert unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure an. Ein Überschuß von Säure ist zu vermeiden, da die Spaltung der Verbindung außerordentlich leicht eintritt. Der gelbe Niederschlag wird sofort abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, dann im Vakuumexsiccator getrocknet. Endlich löst man die Säure in siedendem absolutem Äther, filtriert und verdunstet das Lösungsmittel. Es bleibt ein roter Niederschlag, der zweimal unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Benzol kristallisiert wird.

0,1568 g Sbst.: 0,3253 g CO₂, 0,0679 g H₂O. — 0,1458 g Sbst.: 20,0 ccm N (33-proz. KOH: 26, 766 mm Hg).

C₁₃H₁₃O₄N₃. Ber. C 56,68, H 4,76, N 15,30.
Gef. » 56,58, » 4,84, » 15,39.

Die Verbindung hat den Schmp. 203—204° (Capillarröhrchen). Sie stellt den Monäthylester einer zweibasischen Säure vor.

4-Methylamino-3-carbomethoxy-phenyl- μ -cyanazomethin-4'-nitrophenyl,

1 g 5-Nitroso-methyl-anthranilsäuremethylester wird mit 0,8 g *p*-Nitrobenzylcyanid in absolutem Alkohol gelöst und mit wenigen Tropfen Natriumäthylatlösung versetzt, sodann noch etwa eine Minute auf ca. 70° erwärmt. Bei der Zugabe des Äthylats fällt sofort ein blut- bis braunroter Niederschlag, der zum größten Teil das

erwartete Kondensationsprodukt ist. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht den Niederschlag mit etwas kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus Eisessig um. So wurden 0.9 g des Azomethinesters erhalten. Äther, Petroläther und Ligroin lösen ihn nur schwach. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet er ein farbloses Salz und wird durch Wasser wieder in Freiheit gesetzt. Außer Eisessig sind Ligroin, Benzol und Alkohol, die ihn beim Erwärmen gut auflösen, gute Krystallisationsmittel für den Ester. Sein Schmelzpunkt (Capillarröhrchen) liegt bei 200—201°.

0.1070 g Sbst.: 0.2366 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 15.2 ccm N (33-proz. KOH; 23°, 760 mm Hg).

C₁₇H₁₄O₄N₄. Ber. C 60.31, H 4.17, N 16.60.
Gef. » 60.31, » 4.06, » 16.55.

Die Verbindung bildet rotbraune Nadeln von prächtig blauem Schimmer.

Reduktion der 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure.

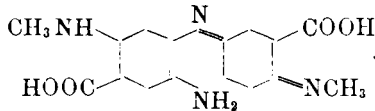
Die Reduktion geschah in ammoniakalischer Lösung mit Salmiak und Magnesium, welches wir in vielen Fällen dem träger reagierenden Zink vorzuziehen gelernt haben.

2 g Nitrososäure wurden in der eben notwendigen Menge Ammoniak gelöst, ziemlich viel Wasser und 21.2 g Salmiak zugesetzt und nach und nach 4.8 g Magnesiumspäne zugegeben. Unter Wasserstoffentwicklung tritt bald Entfärbung, sodann Dunkelblaufärbung auf. Nach Aufzehrung des Metalls wurde mehrmals zur Trockne eingedampft, um das Ammoniak zu vertreiben, dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei die Farbe von Blau in Dunkelrot übergeht, und schließlich durch vorsichtigen Ammoniakzusatz die blaue Verbindung ausgefällt. Sie wog getrocknet 1.8 g. Da sie sich nicht krystallisieren ließ, wurde sie abermals in Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wiederholt mit Wasser gründlich ausgewaschen. So erhielt man 0.5 g der Verbindung als blaue Körner, die im trocknen Zustand kupferartigen Glanz genau wie Indigo zeigten. In Wasser und den meisten Solvenzien unlöslich, löst sie sich in Mineralsäuren mit rotblauer Farbe. Anilin löst sie in der Hitze, Eisessig schon in der Kälte mit tiefblauer Farbe.

0.1408 g Sbst.: 0.2990 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 15.3 ccm N (19.5°, 748.1 mm Hg).

C₁₆H₁₆O₄N₄. Ber. C 58.51, H 4.91, N 17.03.
Gef. » 57.99, » 4.93, » 16.74.

Die Analysen stimmen am besten auf ein Iudaminderivat folgender Formel¹⁾:



Solche Verbindungen entstehen bekanntlich als Zwischenstufe bei der Bildung der Phenazinfarbstoffe aus Nitrosodimethylanilin. In Anbetracht aber des Umstandes, daß unsere Verbindung nicht krystallisiert und auch keinen erkennbaren Schmelzpunkt zeigt, können wir uns nur mit allem Vorbehalt über ihre Konstitution äußern.

Die Substanz ist durch eine eminente Färbekraft ausgezeichnet. Kleine Mengen derselben vermögen große Quantitäten ammoniakalischen Wassers tiefblau zu färben.

Neues Verfahren zur Darstellung der Chinonoximcarbonsäure.

(Gemeinschaftlich mit Erich Kellner.)

10 g 5-Nitrosomethylantranilsäure werden in einer Mischung von 50 ccm konzentrierter Natronlauge (40 g NaOH in 100 ccm Lauge) mit 300 ccm Wasser in der Kälte gelöst und stehen gelassen. Die schwarzbraune Lösung färbt sich allmählich blutrot, und nach 2—3 Stunden ist der größte Teil der Nitrososäure gespalten. Zur Sicherheit läßt man 12 Stunden stehen und fällt die intensiv nach Methylamin riechende Lösung unter guter Eiskühlung langsam mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure. Die Chinonoximsäure scheidet sich in Massen und meistens in schönen blaugrünen, seideglänzenden Krystallen aus, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Aus dem Filtrat kann durch Ausäthern nur noch wenig gewonnen werden. Die Säure wird im Vakuumexsiccator getrocknet, sodann aus trockenem Benzol umkrystallisiert und so in schönen grünen Nadeln oder Schuppen erhalten. Die Ausbeute bleibt wenig hinter der quantitativen zurück.

Die so dargestellte Chinonoximcarbonsäure zeigte sich viel beständiger als die zuerst von Houben und Brassert gewonnene. In kleinen Mengen läßt sie sich völlig unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren und ebenso filtrieren. Natriumbisulfitlösung reduziert sie leicht, anscheinend zu *p*-Aminophenolcarbonsäure. In Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie mit grüner Farbe löslich.

¹⁾ Natürlich können die Carboxyle auch die andere Nachbarstellung zu den Methylaminogruppen einnehmen.

Titration von Chinonoximcarbonsäure.

Das Chinonoxim liefert bekanntlich Metallsalze. Nach Sluiter's Auffassung vertritt hierbei das Metall den Wasserstoff des Oximrestes.

E. ter Meer ¹⁾ erhielt ein grünes, Hantzsch ²⁾ ein rotes Natriumsalz. Nach Sluiter ³⁾ ist das erste wasserhaltig, das zweite wasserfrei und geht durch Wasseraufnahme in das erste über. Bei der Chinonoximcarbonsäure war eine doppelte Reihe von Salzen zu erwarten, indem einmal das Carboxyl, dann das durch die paraständige Keto-Gruppe acidifizierte Oximradikal neutralisiert werden konnte.

Setzt man zu einer wäßrigen Lösung der Chinonoximcarbonsäure die äquimolekulare Menge Natronlauge, so erhält man in der Tat eine Lösung, die auf Lackmus noch ausgeprägt sauer reagiert. Sie läßt sich daher mit einem Indikator nicht genau titrieren. Doch läßt sich der Punkt, bei welchem sich das Mononatriumsalz quantitativ gebildet hat, mit annähernder Genauigkeit durch den Farbumschlag feststellen, der bei der Titration eintritt. Die Säure ist also ihr eigener Indicator. Und zwar löst sich das Mononatriumsalz mit grüner Farbe, während beim geringsten Überschuß von Alkali eine braune Färbung sich bemerkbar zu machen beginnt. Bei einiger Übung gelingt es, diesen Punkt ziemlich genau zu erkennen.

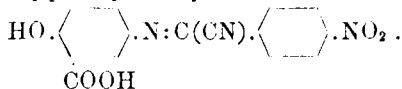
0.23604 g Chinonoximcarbonsäure, in 100 ccm H₂O gelöst, verbrauchten bis zur Braunfärbung (Rücktitration) 13.78 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH (Kellner).

0.23604 g verbrauchten 13.8 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH (Rücktitration) (Kellner).

0.23604 g verbrauchten 14.30 ccm (direkt) und 14.33 ccm (Rücktitration) (Houben).

Setzt man zu der so gewonnenen Salzlösung verdünnte Silbernitratlösung, so fällt ein braunes Silbersalz aus. Es wurde abfiltriert und ausgewaschen. Beim Versuch, durch Erhitzen einer abgewogenen Menge den Silbergehalt zu bestimmen, explodierte das Salz.

4-Oxy-3-carboxyphenyl- μ -cyanazomethin-4'-nitrophenyl,



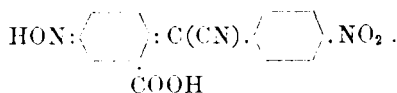
Auch die Chinonoximcarbonsäure läßt sich mit Verbindungen, die ein »saurer« Methylene enthalten, kondensieren. Wahrscheinlich entstehen dabei Produkte, die der angegebenen Formel entsprechen. Es muß aber doch auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß die Kon-

¹⁾ Diese Berichte 8, 622 [1875].

²⁾ Diese Berichte 32, 3101 [1899].

³⁾ loc. cit.

densation vielleicht in anderer Weise verläuft und zu Verbindungen analog der folgenden führt:



1 g Chinonoximcarbonsäure werden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, dazu eine Lösung von 1 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 10 ccm Alkohol gegeben und bis zum Sieden erhitzt. Man entfernt vom Feuer, gibt etwas Natriummethylatlösung zu und kocht kurz auf. Anfangs scheidet sich ein grünlicher Niederschlag aus, der bald dunkelblau wird. Man läßt in Eis erkalten, gibt etwas Wasser zu und sodann eiskalte, verdünnte Schwefelsäure. Es fällt ein dicker, dunkelgelber Niederschlag aus, der sofort abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Dann krystallisiert man ihn aus Benzol um, wodurch man die Verbindung in mattgelben Krystallen erhält. Auch trocknes Toluol kann als Krystallisationsmittel dienen. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt bei 231—236°.

0.1435 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°; 33-proz. KOH; 758 mm Hg).

C₁₅H₉N₃O₅. Ber. C 57.84, H 2.91, N 13.53.

Geft. » 57.99, » 3.17, » 13.40.

Die Substanz löst sich in Alkohol mit grüner, in Eisessig mit dunkler Farbe. Petroläther und Ligroin lösen sie nicht.

409. M. G. Kutscheroff: Über die Hydratation der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe durch Cadmium-, Zink- und Magnesiumsalze.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 12. Juli 1909).

Vor Jahren (diese Berichte **14**, 1540 [1881] und **17**, 13 [1884]) wurde von mir die Möglichkeit der Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe mit Hilfe von Quecksilbersalzen nachgewiesen.

Beim Erhitzen von Kohlenwasserstoffen mit Halogenverbindungen des Quecksilbers (mit Ausnahme der Jodverbindung) und desgleichen mit essigsäurem Quecksilber auf 100° entstehen Aldehyde oder Ketone, je nach der Konstitution des Kohlenwasserstoffs. Die Reaktion hat den Charakter einer Katalyse, wobei indessen die Zwischenphase leicht festzustellen ist: schon in der Kälte entsteht unter Abscheidung