

glänzenden, gelben Krystalle hatten die Gestalt vier- oder achtseitiger, dünner Blättchen. Sie waren jedoch noch nicht rein, denn einige Analysen gaben im Durchschnitt 63.5 % C und 5.1 % H, statt 64.4 und 5.08 %.

Sie enthielten in geringer Menge ein zweites krystallisiertes Produkt, das durch Auskochen mit 100 Teilen Wasser entfernt wurde, und von dem geringe Mengen aus der ersten Mutterlauge und größere aus dem Eisessig-Filtrat isoliert werden konnten. Es krystallisierte in schönen, farblosen zugespitzten Prismen, die ebenso wie das Hauptprodukt bei 300° schmolzen. Ihre Menge betrug etwa  $\frac{1}{3}$  der Gesamtausbeute; wir haben die Substanz noch nicht näher untersucht; der gleiche Schmelzpunkt läßt ein Hydrat des Hydrochinons in ihr vermuten.

Das gereinigte Hydrochinon wurde für die Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Es verlor bei 105° und 135° im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid nicht an Gewicht.

0.1166 g Sbst.: 0.2744 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1314 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 771 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.40, H 5.08, N 7.91.  
Gef. » 64.20, » 5.49, » 8.10.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton selbst in der Hitze sehr wenig löslich. Sie löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, leicht in konzentrierter. In Soda, Lauge und Ammoniak löst sie sich zu einer gelben Flüssigkeit, die an der Luft rasch braun, dann wieder gelb wird. Von heißem Eisessig verlangt sie etwa 200 Teile zur Lösung.

Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Hydrochinon bei gleichem Erwärmen, konzentrierte in der Kälte in das Chinon zurück, das beim Abkühlen bezw. Verdünnen in kleinen Prismen ausfällt.

#### 542. Arnold Reissert und F. Grube: Beiträge zur Kenntnis des *o*-Amido-benzonitrils.

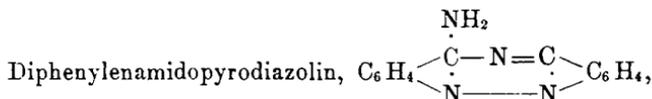
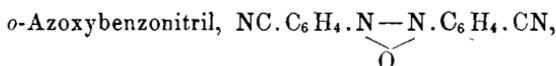
(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Kapitel I. Die Reduktionsprodukte des *o*-Nitro-benzonitrils.

Die Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf das *o*-Nitrobenzonitril ist bereits vor einer Reihe von Jahren von Pinnow und Müller<sup>1)</sup>, sowie von Pinnow und Sämann<sup>2)</sup> eingehend studiert worden. Aus den Versuchen der genannten Forscher geht hervor, daß das *o*-Nitrobenzonitril seiner vollständigen Reduktion zu der entsprechen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 149 [1895]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **29**, 623 [1896].

den Amidoverbindung einen bemerkenswerten Widerstand entgegen-  
setzt. So wurde bei der Behandlung der Nitroverbindung mit Essig-  
säure und Zinkstaub ein Gemenge dreier Körper enthalten, von denen  
nur einer ein Anthranilsäurederivat war, nämlich:



Kochen mit Zinn und 2-prozentiger Salzsäure führte lediglich zum  
*o*-Azoxybenzonnitril, während bei Anwendung stärkerer Säure zwar  
vollständige Reduktion eintrat, gleichzeitig aber eine partielle Ver-  
seifung der Cyangruppe stattfand, so daß ein Gemenge von Amido-  
benzonnitril und Amidobenzamid resultierte.

Als geeignetes Mittel zur Darstellung des *o*-Amido-benzonnitrils  
erwies sich endlich die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Neuerdings wurde gefunden, daß Eisen und Essigsäure unter  
gewissen Bedingungen eine glatt verlaufende Reduktion des Nitronitrils  
zur entsprechenden Amidoverbindung bewirken<sup>1)</sup>.

Wir haben noch einige weitere Reduktionsmittel geprüft in der  
Hoffnung, zum! *o*-Cyanphenyl-hydroxylamin zu gelangen, bei  
welchem interessante Umlagerungen zu erwarten waren. Diese Ver-  
bindung konnte jedoch nicht erhalten werden, vielmehr entstanden  
stets nur die schon bekannten Produkte; so lieferte die Reduktion mit  
Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bei einer 30° nicht  
übersteigenden Temperatur in einer Ausbeute von 60—65% der Theorie  
das *o*-Azoxy-benzonnitril, Schmp. 194.5°. Aus Alkohol krystallisiert  
es in schwach gelb gefärbten Nadeln.

0.1254 g Sbst.: 0.3111 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 30.2 ccm N  
(16.5°, 746 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 67.71, H 3.25, N 22.59.  
Gef. » 67.66, » 3.87, » 22.79.

Daneben entsteht etwas Amidobenzonnitril. Läßt man bei dieser  
Reduktionsmethode die Temperatur bis auf 45° steigen und erhält sie  
dann während der ganzen Operation zwischen 40° und 50°, so bildet  
das *o*-Amido-benzonnitril das Hauptprodukt (72% der Theorie),  
während die Azoxyverbindung an Menge stark zurücktritt.

<sup>1)</sup> D. R. P. 212207.

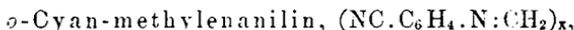
Das typische Mittel zur Darstellung von Hydroxylaminkörpern aus Nitroverbindungen, Zinkstaub bei Gegenwart von Salmiak, lieferte lediglich *o*-Amido-benzamid, und dieselbe Verbindung entstand merkwürdigerweise auch bei Anwendung von Schwefelammonium, während dieses Agens auf das *m*- sowohl wie auf das *p*-Nitrobenzonitril unter Bildung der entsprechenden Amidothiobenzamide<sup>1)</sup> einwirkt.

Behufs Gewinnung des *o*-Amidobenzonitrils kehrten wir nach diesen Versuchen zu dem schon von Pinnow und Sämann (loc. cit.) als bestes Reduktionsmittel empfohlenen Zinnchlorür zurück. In der von uns ausgearbeiteten Form führte dieses Reduktionsverfahren zu einer Ausbeute an *o*-Amidobenzonitril, welche durchschnittlich 80% der Theorie entsprach, bei einzelnen Versuchen sogar noch erheblich höher stieg. Das als Ausgangsmaterial dienende *o*-Nitrobenzonitril wurde nach der von dem einen von uns angegebenen Methode<sup>2)</sup> aus *o*-Nitrotoluol über die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure dargestellt.

#### Darstellung des *o*-Amido-benzonitrils.

74 g *o*-Nitrobenzonitril werden langsam in eine Lösung von 337.5 g Zinnchlorür in 300 g 37-prozentiger Salzsäure eingetragen. Durch Kühlen wird dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht über 45° steigt. Das *o*-Nitrobenzonitril geht ziemlich rasch in Lösung. Ist alles eingetragen, so überläßt man zur Vervollständigung der Reaktion die Reduktionsflüssigkeit 2 Stunden sich selbst. Dann läßt man sie aus einem Tropftrichter nicht zu schnell in 1350 g 30-prozentige Natronlauge, die durch Eisstücke gut gekühlt und andauernd gerührt wird, fließen. Die Temperatur darf hierbei nicht höher als 10° steigen. Am folgenden Tage wird das abgeschiedene *o*-Amidobenzonitril abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt, das jetzt nur noch Spuren von Zinn enthält, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Tierkohle geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Äthers erhält man das *o*-Amidobenzonitril in derben, schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmp. 50°.

Zur Charakterisierung des *o*-Amidobenzonitrils wurde dessen Formaldehydderivat, das



dargestellt.

0.9 g *o*-Amidobenzonitril werden in der zehnfachen Menge Aceton gelöst und 3.2 g 40-prozentiger Formaldehydlösung auf einmal zugegeben. Die anfangs klare Lösung beginnt nach kurzer Zeit unter starker Wärmeentwicklung lange, farblose Nadeln abzuschneiden, die sich bald zu einem dicken Krystallbrei verdichten. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aceton wird die entstandene Methylverbindung aus Aceton umkrystallisiert. Die hieraus an-

<sup>1)</sup> Hofmann, Jb. 1860, 353. Engler, Ann. d. Chem. 149, 299.

<sup>2)</sup> Reiser, diese Berichte 41, 3813 [1908].

schießenden Nadeln schmelzen bei 211—212°. Sie sind unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther und Petroläther. Durch Eisessig wird das *o*-Cyanmethylanilin zersetzt, und man erhält gelbgrüne Schmierien.

0.1474 g Sbst.: 0.3991 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O. — 0.1549 g Sbst.: 0.4191 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O. — 0.1905 g Sbst.: 35.6 ccm N (16.5°, 751 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.81, H 4.65, N 21.54.

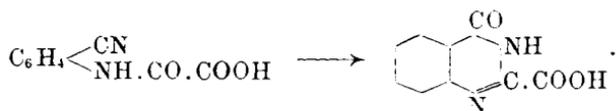
Gef. » 73.84, 73.79, » 4.68, 4.66, » 21.37.

## Kapitel 2. *o*-Amido-benzonitril und Oxalester.

Knape<sup>1)</sup> fand, daß beim Zusammenbringen von *o*-Amidobenzamid mit Oxalestern wegen Anteilnahme sowohl der Carboxylgruppen als auch der Amidgruppen an der Reaktion eine Reihe von Umsetzungsprodukten entstehen, deren Trennung ihm nicht gelang. Dagegen lieferten konzentriert-alkoholische Lösungen beider Substanzen Additionsprodukte, welche auf 2 Mol. Amid 1 Mol. Oxalester enthielten.

Glatter verläuft die Reaktion zwischen dem *o*-Amidobenzonitril und Oxalsäuremethylester. Hierbei entsteht je nach den angewandten Mengenverhältnissen entweder das substituierte Oxanilid oder der entsprechende Oxanilsäureester. Bei der Verseifung des letzteren entsteht die *o*-Cyan-oxanilsäure, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.COOH.

Diese Säure geht beim Stehen in sehr verdünnter saurer Lösung in eine isomere Säure über, welche sich als identisch erwies mit der zuerst von Griess<sup>2)</sup> dargestellten 4-Keto-hydrochinazolin-carbonsäure-(2); Griess nannte sie Carboxycyanamidobenzoyl:



Durch Kohlensäure-Abspaltung entsteht daraus nach Griess das 4-Keto-hydrochinazolin oder 4-Oxy-chinazolin, das von Weddige<sup>3)</sup> und von Knape<sup>4)</sup> durch Erhitzen der Formylverbindung des *o*-Amidobenzamids, von Bischler und Burkart<sup>5)</sup> aus dem Ammoniumsalz der Formylanthransäure, von Nientowski<sup>6)</sup> aus Anthranilsäure und Formamid gewonnen wurde.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **43**, 209 ff. [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 2418 [1885].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **31**, 124 [1885].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **43**, 227 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **26**, 1349 [1893].

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 564 [1895].

*o,o*-Dicyan-oxanilid,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{-NH.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_4\text{.CN}$ .

Ein Gemenge von 5 g *o*-Amidobenzonitril und 5 g oxalsaurem Methyl wird im Fraktionierkolben solange auf 140—150° erhitzt, bis die anfangs flüssige Masse vollkommen erstarrt ist. Der bei der Reaktion entstehende Methylalkohol destilliert ab. Das Reaktionsprodukt, eine braune, krystallinische Masse, wird mehrmals mit Methylalkohol ausgekocht und der Rückstand, schwach gelb gefärbte, flache Prismen, aus Nitrobenzol, als dem einzig geeigneten Lösungsmittel, umkrystallisiert.

Das *o,o*-Dicyan-oxanilid bildet feine, fast farblose Nadeln, die nach vorhergehender Braunfärbung bei 318° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in allen gebräuchlichen Solvenzien; nur heißer Eisessig löst Spuren auf.

0.1389 g Stst.: 0.3370 g  $\text{CO}_2$ , 0.0434 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1322 g Stst.: 24.3 ccm N (11°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. C 67.18, H 3.47, N 19.31.

Gef. » 67.17, » 3.50, » 19.03.

In kalter alkoholischer Kalilauge löst sich das Dicyanoxanilid momentan auf, fällt jedoch bald wieder unverändert aus. Erwärmen mit alkoholischem Kali oder konzentrierter Schwefelsäure spaltet die Verbindung in *o*-Amidobenzonitril und Oxalsäure bzw. deren Spaltungsprodukte. Beim längeren Kochen mit wäßriger Alkalilauge bildet sich daneben in geringer Menge die 4-Ketohydrochinazolin-carbonsäure-(2).

*o*-Cyan-oxanilsäure-methylester,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.COOCH}_3$ .

20 g *o*-Amidobenzonitril werden mit 60 g oxalsaurem Methyl 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Längeres Kochen beeinträchtigt die Ausbeute. Dann wird der überschüssige Oxalester abdestilliert und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Das in langen, farblosen Nadeln krystallisierende *o*-cyanoxanilsäure Methyl schmilzt bei 139°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, weniger leicht in Äther und Petroläther. Beim Kochen mit Wasser zerfällt der Ester in Oxalsäure und *o*-Amidobenzonitril. Er ist leicht verseifbar.

0.1068 g Stst.: 0.2269 g  $\text{CO}_2$ , 0.0404 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1450 g Stst.: 16.8 ccm N (12°, 757 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 58.80, H 3.95, N 13.73.

Gef. » 58.71, » 4.23, » 13.64.

*o*-Cyan-oxanilid,  $\text{NC}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_5$ .

2 g *o*-Cyanoxanilsäuremethylester werden mit 1 g Anilin am Rückflußkühler gekocht, das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt in der Kälte mit Alkohol verrieben und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 197.5°, die sich ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, nicht in Wasser, Äther und Petroläther lösen.

0.1423 g Sbst.: 0.3540 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 15.9 ccm N (10°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.90, H 4.18, N 15.85.

Gef. » 67.85, » 4.24, » 15.75.

*o*-Cyan-oxanilsäure, NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.COOH.

5 g *o*-Cyanoxanilsäuremethylester werden mit 20 g 5-prozentiger Natronlauge übergossen. Es tritt sofortige Lösung ein. Nach dreistündigem Stehen wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der sich aber bald in lange, seidenglänzende Nadeln verwandelt, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden. Ohne weitere Reinigung waren sie für die Analyse brauchbar.

Die *o*-Cyanoxanilsäure schmilzt bei 126°. Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in *o*-Amidobenzonitril und Oxalsäure ein.

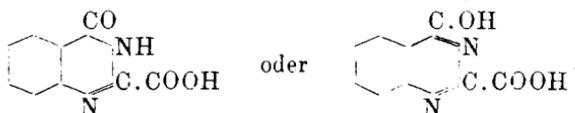
Die Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther.

0.1068 g Sbst.: 0.2220 g CO<sub>2</sub>, 0.0304 g H<sub>2</sub>O. — 0.1343 g Sbst.: 16.6 ccm N (11°, 762 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 56.82, H 3.18, N 14.74.

Gef. » 56.68, » 3.16, » 14.71.

4-Keto-hydrochinazolin-carbonsäure-(2) oder 4-Oxy-  
chinazolin-carbonsäure-(2),



Es wurde schon erwähnt, daß die *o*-Cyanoxanilsäure sich in verdünnter saurer Lösung in obige Säure umlagert, doch tritt diese Umlagerung, wie aus der Darstellungsweise der *o*-Cyanoxanilsäure hervorgeht, nur dann ein, wenn genügende Mengen Lösungsmittel vorhanden sind, welche ein Ausfallen der nicht umgelagerten Säure unmöglich machen.

2 g *o*-Cyanoxanilsäure werden in wenig Soda gelöst, die Lösung mit 250 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die Lösung bleibt zunächst klar, und nach 14—20-stündigem Stehen beginnt die Ausscheidung kleiner, farbloser, baumartig verzweigter Nadelchen, welche bei 201—202° schmelzen.

Die Säure enthält, wie schon Griess (loc. cit.) angegeben hat, ½ Mol. Krystallwasser, welches bei 115° entweicht. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder beim trocknen Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und geht in das 4-Oxychinazolin über.

0.1629 g Sbst.: 0.3213 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 16.2 ccm N (12°, 750 mm). — 0.5091 g Sbst. verloren 0.0226 g Krystallwasser.

$C_9H_6N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.52, C 54.25, H 3.54, N 14.07.  
Gef. » 4.44, » 53.79, » 3.62, » 13.97.

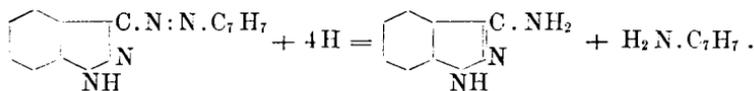
1 g Ketohydrochinazolin-carbonsäure wurde im Ölbade auf 205—210° erhitzt und das entstandene 4-Oxy-chinazolin aus Wasser umkrystallisiert. Es bildet glänzende Nadelchen vom Schmp. 212—213°.

0.1140 g Sbst.: 0.2735 g  $CO_2$ , 0.0441 g  $H_2O$ . — 0.1428 g Sbst.: 23.3 ccm N (11.5°, 747 mm).

$C_8H_6N_2O$ . Ber. C 65.72, H 4.14, N 19.18.  
Gef. » 65.43, » 4.33, » 19.01.

### Kapitel 3. Indazolverbindungen aus *o*-Amido-benzonitril.

Bei einem Versuch, durch Diazotieren des *o*-Amidobenzonitrils und Reduktion der Diazoverbindung zum *o*-Cyanphenylhydrazin zu gelangen, wurde an dessen Stelle das damit isomere 3-Amido-indazol erhalten, welches zuerst von Bamberger und v. Goldberger<sup>1)</sup> durch Reduktion des 3-*o*-Tolylazoindazols mit Schwefelammonium dargestellt worden ist.



#### 3-Amido-indazol.

5 g salzsaures *o*-Amidobenzonitril werden mit 50 g 37-prozentiger Salzsäure übergossen und unter gutem Kühlen und Rühren eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in wenig Wasser zutropfen lassen. Die orangefarbene Diazolösung, aus der sich leicht etwas Kochsalz abscheidet, wird dann allmählich in eine gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung (bereitet durch Lösen von 50 g Zinnchlorür in 75 g 37-prozentiger Salzsäure) tropfen lassen. Das entstandene hellgelbe Produkt, ein Zinndoppelsalz des 3-Amidoindazols, wird mehrmals mit Wasser ausgekocht. Hierbei dissoziiert das Zinnsalz, und die freie Base geht in Lösung. Die Wasserauszüge werden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert.

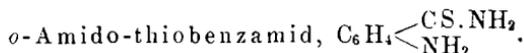
Das 3-Amidoindazol krystallisiert in großen, silberglänzenden Blättern, die bei 153—154° schmelzen. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

0.2360 g Sbst.: 0.5448 g  $CO_2$ , 0.1114 g  $H_2O$ . — 0.1539 g Sbst.: 40.4 ccm N (8.5°, 758 mm).

$C_7H_7N_3$ . Ber. C 63.11, H 5.30, N 31.58.  
Gef. » 62.96, » 5.28, » 31.43.

Die leichte Oxydierbarkeit der Base durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali ist schon von Bamberger (loc. cit.) erwähnt worden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **305**, 344 [1899].

Kapitel 4. Zur Kenntnis des *o*-Amido-thiobenzamids.

10 g *o*-Amidobenzonitril werden in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst und soviel wäßriges 25-prozentiges Ammoniak hinzugefügt, bis die entstehende Trübung noch vollständig wieder verschwindet. Durch diese Flüssigkeit wird ein Schwefelwasserstoffstrom geschickt und das Einleiten so lange fortgesetzt, bis sich kleine Krystalle abzuscheiden beginnen. Bei der Reaktion tritt ziemlich starke Erwärmung ein. Ist die Reaktion beendet — sie dauert in der Regel 10—12 Stunden —, so verschließt man den Kolben und läßt die Reaktionsflüssigkeit 3 Tage stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das *o*-Amidothiobenzamid in hellgelben, derben Prismen abgeschieden, die abgesaugt, getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Rohprodukt beträgt 70%. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen noch geringe Mengen gewinnen.

Aus Wasser krystallisiert das Thioamid in breiten, sägeartig gezackten Tafeln, die nach vorherigem Sintern bei 121.5° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Aceton, schwerer in Wasser und Benzol, kaum in Petroläther. Es kann im Gegensatz zur entsprechenden *m*-Verbindung ohne Veränderung zu erleiden auf 200° erhitzt werden.

0.2593 g Sbst.: 0.5238 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O. — 0.1620 g Sbst.: 27.4 ccm N (10.5°, 723 mm). — 0.1589 g Sbst.: 0.2430 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 55.21, H 5.30, N 18.42, S 21.07.

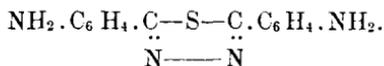
Gef. » 55.09, » 5.38, » 19.13, » 21.00.

Das salzsaure Salz des *o*-Amidothiobenzamids, das aus verdünnter Salzsäure in farblosen Nadelchen krystallisiert, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 203°.

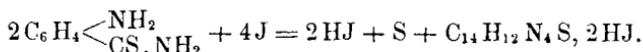
0.1336 g Sbst.: 0.1005 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>SCl. Ber. Cl 18.79. Gef. Cl 18.60.

Wanstrat<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf *m*-Amidothiobenzamid eine Verbindung dargestellt, welcher er folgende Formel beilegte:



Die *o*-Verbindung reagiert mit alkoholischer Jodlösung in ganz analoger Weise, nur erhält man hier nicht die freie Base, sondern deren jodwasserstoffsaures Salz:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 333 [1873].

Zu einer Lösung von 5 g *o*-Amidothiobenzamid in der 5-fachen Menge Alkohol läßt man so lange alkoholische Jodlösung zutropfen, bis diese nicht mehr entfärbt wird. Nach kurzer Zeit erstarrt die schwach orange gefärbte Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser klar abläuft. Aus Wasser krystallisiert das jodwasserstoffsäure Salz in zentimeterlangen Spießeln, die bei 197—198° unter vollkommener Zersetzung schmelzen. Sie sind unlöslich in den meisten organischen Solvenzien, schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heißem.

Gegen kaltes Alkali ist das Salz merkwürdigerweise sehr beständig. Erst nach tagelangem Stehen und Digerieren mit 10-prozentiger Natronlauge wird ihm aller Jodwasserstoff entzogen. In der Wärme dagegen zerfällt es leicht in *o*-Amidobenzonitril, Schwefel und Jodwasserstoff. Schwefelsäure und Salpetersäure machen schon beim gelinden Erwärmen Jod frei; gegen Salzsäure ist es beständig.

0.1471 g Sbst.: 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0320 g H<sub>2</sub>O. — 0.2758 g Sbst.: 25.5 ccm N (8.5°, 737 mm). — 0.1504 g Sbst.: 0.0689 g BaSO<sub>4</sub>, 0.1336 g AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>SJ<sub>2</sub>. Ber. C 32.06, H 2.69, N 10.69, S 6.12, J 48.44.

Gef. » 31.89, » 2.43, » 10.75, » 6.29, » 48.02.

Da das jodwasserstoffsäure Salz durch kalte Natronlauge nur schwer zerlegt wird, wurde die freie Base durch Zersetzen des Salzes mit Silberoxyd dargestellt.

Base C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S.

5 g jodwasserstoffsäures Salz werden in der Wärme in Wasser gelöst und 2.4 g feuchtes Silberoxyd zugesetzt. Auf dem Wasserbade wird jetzt solange digeriert, bis alles Silberoxyd umgesetzt, d. h. der Bodenkörper fast rein gelb ist. Diese Umwandlung erfordert ungefähr ¼ Stunde. Dann wird filtriert und das Silberjodid mehrere Male auf dem Wasserbade mit Wasser ausgezogen. Kochen ist zu vermeiden, da die Base sich sonst zersetzt. Aus den Wasserlösungen krystallisiert die Base in gelblich weißen, filzigen Nadelchen, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Die Filtrate werden vereinigt und ausgeäthert. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, aus dem die Base in fast farblosen Nadeln herauskommt, schmilzt sie nach vorherigem Sintern bei 170°. Sie ist schwer löslich in Chloroform und Petroläther, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Äther. Mit Säuren bildet sie schön krystallisierte Salze. Beim Kochen mit Wasser oder Alkali spaltet sie sich in *o*-Amidobenzonitril und Schwefel.

0.1563 g Sbst.: 0.3581 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O. — 0.1816 g Sbst.: 32.5 ccm N (8.5°, 736 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S. Ber. C 62.64, H 4.51, N 20.90.

Gef. » 62.48, » 4.60, » 20.80.

Das Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S, 2HCl, wurde erhalten durch Auflösen der Base auf dem Wasserbad in verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in langen, weißen, bei 118° schmelzenden Nadeln aus. Durch Alkali wird die Base leicht in Freiheit gesetzt.

0.1115 g Sbst.: 0.0931 g AgCl.

$C_{14}H_{11}N_4SCl_2$ . Ber. Cl 20.78. Gef. Cl 20.64.

Das Nitrat,  $C_{14}H_{12}N_4S, 2HNO_3$ , in derselben Weise bereitet wie das Chlorid, krystallisiert in verfilzten weißen Nadeln und zersetzt sich bei  $175^\circ$ .

0.1318 g Sbst.: 24 ccm N ( $7^\circ$ , 740 mm).

$C_{14}H_{14}N_6O_6S$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.40.

Das Sulfat,  $C_{14}H_{12}N_4S, H_2SO_4$ , bildet lange, weiße, bei  $210^\circ$  schmelzende Nadeln.

0.1009 g Sbst.: 0.1286 g  $BaSO_4$ .

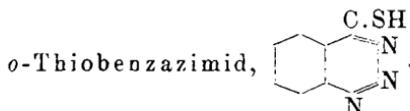
$C_{14}H_{14}N_4O_4S_2$ . Ber. S 17.50. Gef. S 17.50.

Das Platindoppelsalz,  $[C_{14}H_{12}N_4S], H_2PtCl_6$ , wurde bei Gegenwart von etwas Salzsäure mit einem Überschuß von Platinchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisiert in kleinen, filzigen, goldgelben Nadeln, die sich bei  $260^\circ$  dunkler färben, aber nicht schmelzen.

0.1173 g Sbst.: 0.0339 g Pt.

$C_{14}H_{14}N_4SPtCl_6$ . Ber. Pt 28.74. Gef. Pt 28.90.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet kleine weiße Nadelchen, die sich bei  $223^\circ$  unter Rotfärbung zersetzen.



Wie das *o*-Amidobenzamid durch salpetrige Säure in Benzazimid übergeführt wird<sup>1)</sup>, so erhält man aus dem *o*-Amidothiobenzamid bei derselben Behandlung das geschwefelte Benzazimid. Die Reaktion verläuft indessen nur dann befriedigend, wenn man die Diazotierung in stark saurer Lösung vornimmt.

Zu einer Lösung von 10 g *o*-Amidothiobenzamid in 4 Mol. Salzsäure (120 ccm  $\gamma_{1-n}$ ) und 60 ccm Wasser läßt man allmählich unter gutem Kühlen und andauerndem Rühren eine Lösung von 5.6 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser so lange zutropfen, bis Jodkaliumstärkepapier dauernd blau gefärbt wird. Schon beim Zusatz der ersten Tropfen des Nitrits scheidet sich ein hellgelber Körper aus, dessen Menge so sehr zunimmt, daß am Schluß der Reaktion die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung noch feucht in verdünnter Natronlauge gelöst. Von den ungelösten Verunreinigungen wird abfiltriert und das *o*-Thiobenzazimid durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, aus dem es in glänzenden goldgelben Nadeln herauskommt, schmilzt das *o*-Thiobenzazimid bei  $187.5^\circ$  unter völliger Zersetzung. Es ist ziemlich leicht löslich in

<sup>1)</sup> Weddige und Finger, Journ. f. prakt. Chem. [2], **35**, 262 [1887].  
— Finger, Journ. f. prakt. Chem. [2], **37**, 432 [1888].

heißem Benzol, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Von Alkali wird es mit dunkelroter Farbe aufgenommen.

0.1461 g Sbst.: 0.2750 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1282 g Sbst.: 28.2 ccm N (10°, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 51.49, H 3.09, N 25.76.

Gef. » 51.33, » 3.20, » 25.86.

Benzoylverbindung, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 0.5 g *o*-Thiobenzazimid werden in 5 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und 1 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein und beim Erkalten scheidet sich ein fein krystallinischer, gelbbrauner Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt.

Aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert die Benzoylverbindung in quadratischen, orangefarbenen Prismen, die bei 163° unter heftigem Aufschäumen schmelzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Beim Kochen mit Eisessig tritt Zersetzung und Schwefelwasserstoffentwicklung ein.

0.1246 g Sbst.: 0.2867 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O. — 0.1576 g Sbst.: 20.8 ccm N (8°, 755 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>SO. Ber. C 62.88, H 3.39, N 15.73.

Gef. » 62.75, » 3.50, » 15.77

Acetylverbindung, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S.CO.CH<sub>3</sub>.

0.5 g *o*-Thiobenzazimid werden in Essigsäureanhydrid in der Wärme gelöst und mit einem Körnchen wasserfreien Natriumacetats aufgekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich lange, gelbe Nadeln ab, die abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen werden. Aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, bildet die Acetylverbindung seideglänzende, goldgelbe Nadeln, die unter vollkommener Zersetzung bei 144° schmelzen. In ihren Lösungsverhältnissen gleichen sie vollkommen der Benzoylverbindung; auch von Eisessig werden sie in derselben Weise angegriffen.

0.1265 g Sbst.: 0.2429 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1445 g Sbst.: 24.6 ccm N (8°, 755 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>SO. Ber. C 52.64, H 3.44, N 20.48.

[Gef. » 52.37, » 3.60, » 20.35.

Methylverbindung, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S.CH<sub>3</sub>.

0.5 g Thiobenzazimid werden in einer Lösung von 0.1 g metallischem Natrium in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen Jodmethyl im Bombenrohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols wird der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Die kompakten gelben Krystalle schmelzen nach vorherigem Sintern bei 101—102°.

Das Methylthiobenzazimid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther.

0.1152 g Sbst.: 23.5 ccm N (8°, 742 mm).

$C_8H_7N_3S$ . Ber. N 23.72. Gef. N 23.94.

Durch Oxydation mit Permanganat geht das Thiobenzazimid leicht in das *o*-Benzazimid über.

Eine Lösung von 1 g *o*-Thiobenzazimid in 5 ccm 10-proz. Natronlauge und 50 ccm Wasser wird langsam in der Kälte mit einer Lösung von 2.6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Die Permanganatlösung wird anfangs momentan entfärbt. Nach 6 Stunden Stehens wird noch zur Vervollständigung der Reaktion eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert nun vom abgeschiedenen Braunstein ab, engt die klare, schwach gelb gefärbte Lösung bis auf 75–100 ccm ein und fällt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure aus. Nach dem Absaugen wurde das *o*-Benzazimid aus Wasser umkrystallisiert, aus dem es in kleinen, weißen Nadeln anschießt. Sie zersetzen sich vollkommen bei 212–213°.

0.1821 g Sbst.: 0.3798 g  $CO_2$ , 0.0603 g  $H_2O$ . — 0.1414 g Sbst.: 34.5 ccm N (8.5°, 746 mm).

$C_7H_5N_3O$ . Ber. C 57.11, H 3.42, N 28.58.

Gef. » 56.88, » 3.70, » 28.74.

#### 543. H. Simonis und K. Arand:

### Über die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf Dicarbonsäuren und eine Methode zur Überführung einer —COOH-Gruppe in —CO.R.

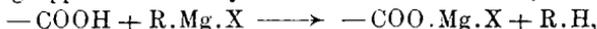
[1. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1909.)

Die Reaktion von Grignardschem Reagens auf CO-haltige Verbindungen ist bisher in zahlreichen Beispielen angewendet worden auf: Aldehyde und Ketone<sup>1)</sup>, Säurechloride und -anhydride<sup>2)</sup>, Säureester<sup>3)</sup>, Säureamide<sup>4)</sup>, Chinone<sup>5)</sup> und Lactone<sup>6)</sup>.

Der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf freie Carbonsäuren hat man jedoch nur wenig Beachtung geschenkt.

Wenn auch das erste Mol. Alkylmagnesiumhalogenid von der Hydroxylgruppe des Carboxyls zersetzt werden mußte,



<sup>1)</sup> Grignard, Compt. rend. **130**, 1322; **132**, 336, 558, 560 usw.

<sup>2)</sup> Grignard und Tissier, Compt. rend. **132**, 683.

<sup>3)</sup> Grignard, Ann. de l'Univ. d. Lyon **1901**, 1.

<sup>4)</sup> Béis, Compt. rend. **137**, 575.

<sup>5)</sup> Zelinsky, diese Berichte **34**, 2877 [1901]; **35**, 2683 [1902] u. a.

<sup>6)</sup> Houben, diese Berichte **37**, 489 [1904].