

Eindampfen scheidet sich dann die Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren rein vom Schmp. 140—141° erhalten wurde. (Elbs und Eurich 118—119°.) Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich und färbt sich beim Stehen am Licht allmählich dunkel.

0.1552 g Sbst.: 0.4613 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.06, » 5.12.

Anthrachinon-1.4-dicarbonssäure.

Die Oxydation erfolgte wie oben. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft. Das Rohprodukt löste sich in Alkali ziemlich intensiv rot, die reine Substanz dagegen farblos; sie wird erhalten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei sich sehr feine, schwach gelbe Plättchen bilden, die in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Amylalkohol, schwer in Eisessig und Aceton löslich sind und bei 300° noch nicht schmelzen.

0.1600 g Sbst.: 0.3789 g CO₂, 0.0389 g H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber. C 64.86, H 2.70.

Gef. » 64.58, » 2.70.

458. Gustav Heller: Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. III.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, läßt sich der Nachweis führen, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen zunächst zwei Atome Wasserstoff angelagert werden unter Bildung der Dihydroxylamingruppe. In dieser Form ließ sich allerdings das primäre Reaktionsprodukt nicht fassen, sondern nur als Doppelmolekül mit der Hydroxylaminverbindung. Da in vielen Fällen bei vorsichtiger Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure, als primäres Produkt Azoxyverbindungen erhalten werden, muß man annehmen, daß die Verbindungstendenz, welche die Nitroso- und die Hydroxylamingruppe zum Azoxykörper vereinigt, auch schon bei der Dihydroxylamingruppe besteht, nur wird immer sofort Wasser abgespalten.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2339 [1906]; 41, 373 [1908].

Daß hier nicht nur eine Hydratform einer Azoxyverbindung vorliegt, ergibt sich aus den gänzlich anderen Eigenschaften.

Trotz zahlreicher untersuchter Fälle ist es bisher nicht wieder gelungen, dieselbe Erscheinung aufzufinden; es wurden deshalb substituierte Mandelsäurenitrile herangezogen. Aber auch hier ist die primäre Reaktionsstufe nicht immer zu beobachten. Das 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril lieferte keine Abscheidung, und es konnte nur durch die charakteristische Acetylierung, in der Reaktionsflüssigkeit die Hydroxylaminverbindung nachgewiesen werden. Möglicherweise sind derselben geringe Mengen des primären Doppelmoleküls beigemischt, welches aber in dieser Form nicht faßbar war.

Dagegen ist bei dem 5-Brom-2-nitro-mandelsäurenitril die Doppelverbindung erhältlich und als salzsaures Salz isolierbar, wenn auch nicht in guter Ausbeute. Die Reaktionen desselben entsprechen durchaus den früher gemachten Beobachtungen, so daß bezüglich der Formeln und Erklärung der Umsetzungen darauf verwiesen werden kann.

Hervorgehoben sei indessen eine Beobachtung, welche die Kombination von Di- und Monohydroxylaminverbindung noch schärfer beweist. Wird die stark salzsaure Lösung des Doppelsalzes, aus welcher ein Teil der Substanz auskristallisiert ist, stehen gelassen, so scheidet sich allmählich 5-Brom-2-nitroso-mandelsäurenitril aus. Es besteht also hier aus nicht näher ersichtlichen, wahrscheinlich sterischen Gründen, keine Neigung zur Bildung der Azoxyverbindung, vielmehr ist die Verbindungstendenz der beiden Komponenten so weit gelockert, daß es nur zur Wasserabspaltung innerhalb der Dihydroxylaminogruppe kommt, womit dann der Zerfall des Doppelmoleküls verknüpft ist.

Experimenteller Teil.

(Mit Friedrich Frantz.)

5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril. 10 g des nach Einhorn und Eichengrün¹⁾ dargestellten 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyds wurden in 40 g Eisessig eingetragen und 8 g Cyankalium in 16 g Wasser hinzugefügt. Beim Schütteln unter Kühlung erfolgt allmählich klare Lösung, die noch $\frac{1}{2}$ Stunde stehen bleibt und dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt wird. Bei der Krytallisation aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin erhält man büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 85° schmelzen, und große Prismen vom

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 137 [1891].

Schmp. 64—66°. Letztere enthalten Krystall-Chloroform, welches im Exsiccator allmählich entweicht.

Die Substanz kann auch so dargestellt werden, daß ein Teil Aldehyd in der doppelten Menge wasserfreier Blausäure gelöst und nach einstündigem Stehen der Verdunstung überlassen wird.

0.1706 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.0988 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 749 mm.)

C₉H₅O₂N₂Cl. Ber. C 45.20, H 2.36, N 13.18.

Gef. » 45.21, » 2.10, » 12.9.

Die Verbindung ist nur in Ligroin schwer löslich; sie wird beim Kochen mit Wasser unter Blausäure-Entwicklung zum Teil gespalten.

5-Chlor-2-nitro-mandelsäure. Beim Erhitzen des Nitrils mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Salzsäure erfolgt allmählich Lösung. Man verdampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne und setzt Wasser hinzu, worauf sich die Substanz als Öl ausscheidet, welches allmählich fest wird. Aus Benzol wird die Verbindung in farblosen, körnigen Krystallen erhalten, welche bei 134° schmelzen.

0.1612 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.444 g H₂O. — 0.2140 g Sbst.: 11.4 ccm N (14°, 756 mm.)

C₉H₆O₃NCl. Ber. C 41.56, H 2.60, N 6.05.

Gef. » 41.42, » 3.06, » 6.23.

In Äther, Alkohol und Aceton ist die Verbindung sehr leicht, in Wasser und Benzol in der Hitze löslich, in Ligroin und Chloroform sehr schwer.

Der 5-Chlor-2-nitro-mandelsäure-methylester wird durch Schütteln der Sodalösung mit Dimethylsulfat erhalten und krystallisiert aus Ligroin. Schmp. 87—88°.

0.1196 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 756 mm.)

C₉H₈O₃NCl. Ber. N 5.71. Gef. N 5.9.

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure. 1 g 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril wurde in 4 g alkoholischem Ammoniak gelöst. Unter Erwärmung erfolgt die Umsetzung, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Ammoniumsalz der Säure in gelblich-grünen Krystallen ab¹⁾, welche mit verdünnter Salzsäure zerlegt wurden. Die

¹⁾ Diese Art der Darstellung wurde zuerst beim *o*-Nitro-mandelsäurenitril ausgeführt (diese Berichte **39**, 2338 [1906]) und die *o*-Nitroso-benzoesäure ist am leichtesten auf diese Weise erhältlich. Gegenüber der nach Ciamician und Silber (diese Berichte **84**, 2040 [1901]; **85**, 1080 [1902]) unter dem Einfluß des Lichtes erfolgenden Umlagerung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoesäure sei bemerkt, daß die von mir beschriebene Reaktion eine rein chemische ist, da sie in derselben Weise beim Zusammengeben und Stehenlassen der Agenzien im Dunkeln vor sich geht.

Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, die sich gegen 170° färben und bei 179° schmelzen; sie löst sich in heißem Aceton, sehr schwer in Chloroform und Benzol.

0.1390 g Sbst.: 8.6 ccm N (18° , 750 mm).

$C_7H_4O_2NCl$. Ber. N 7.55. Gef. N 7.33.

Reduktion des 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitrils. 5 g Nitril wurden in 40 g 75-prozentiger Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung 5 g Zinkstaub allmählich zugegeben. Es wurde dann in einen gekühlten Kolben einfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Eine Abscheidung erfolgte nicht; da es auch nicht gelang, die erwartete Doppelverbindung in Salzform zu isolieren, wurden zum Filtrat 5 g Salzsäure zugegeben und mit Wasser auf 125 g aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 g Essigsäureanhydrid nahm die Flüssigkeit beim Umschütteln sofort eine dunkelrote Färbung an, und es schied sich ein dunkles Öl ab; die abgegossene Lösung sonderte beim Stehen 5-Chlor-isatin aus. Das Öl ging mit Natronlauge in der Kälte nicht in Lösung, war also nicht das erwartete 5-Chlor-*N*-acetoxy-isatin, sondern vielleicht eine Azoxyverbindung.

Das Chlor-isatin zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. $246-248^{\circ}$ und die Eigenschaften der schon früher¹⁾ beschriebenen Substanz.

0.1214 g Sbst.: 7.7 ccm N (16° , 753 mm).

$C_9H_4O_2NCl$. Ber. N 7.72. Gef. N 7.42.

Die Verbindung wurde noch in das Oxim übergeführt und erwies sich identisch mit dem von Schunck und Marchlewski²⁾ erhaltenen Körper.

5-Brom-2-nitro-mandelsäurenitril. Eine Suspension von 5 g 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd³⁾ in 20 g Eisessig wurde mit 4 g Cyankalium in 8 g Wasser versetzt und wie bei der Chlorverbindung verfahren. Das Nitril wird aus Äther unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 81° .

0.1046 g Sbst.: 9.7 ccm N (14° , 764 mm).

$C_8H_5O_2N_2Br$. Ber. N 10.90. Gef. N 10.97.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Benzol und Ligroin beim Erwärmen, im übrigen noch leichter; mit Wasser erfolgt in der Hitze partielle Dissoziation.

¹⁾ Beilstein, III. Auflage II. 1605.

²⁾ Diese Berichte 28, 545 [1895].

³⁾ Einhorn und Gernsheim, Ann. d. Chem. 284, 144 [1895].

Salzsaures 5-Brom-2-mono- und -dihydroxylamino-mandelsäurenitril. 3 g Brom-nitro-mandelsäurenitril wurden in 12 g Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen 6 g Wasser zugefügt. Die Reduktion geschah unter Rühren und Wasserkühlung bei Zimmertemperatur durch allmähliches Eintragen von 3 g Zinkstaub, wobei Wasserstoff übergeleitet wurde. Es begann dann nach kurzer Zeit die Abscheidung der Doppelverbindung, welche abgesogen und mit Wasser nachgewaschen wurde. Man löst unter Kühlung in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, filtriert und versetzt mit dem gleichen Volumen rauchender Säure, worauf die Substanz in Kältemischung als Aggregat farbloser, gebogener Nadeln in einer Ausbeute von 10% der angewandten Nitroverbindung auskrystallisiert (Filtrat A); sie wurde nochmals in sehr wenig Wasser, welches mit 1—2 Tropfen Salzsäure versetzt war, gelöst und durch starke Säure wieder abgeschieden.

0.1074 g Sbst.: 0.1329 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.1051 g Sbst.: 8.95 ccm N (16.5°, 753 mm). — 0.1056 g Sbst.: 0.053 g AgCl.

C₁₆H₁₆O₃N₄Cl₂Br₂. Ber. C 33.40, H 2.80, N 9.75, Cl 12.35.
Gef. » 33.75, » 3.10, » 9.85, » 12.40.

Das Salz beginnt sich gegen 130° zu färben und zersetzt sich gegen 145°. Beim Aufbewahren findet allmählich Dunkelfärbung statt.

Die freie Verbindung läßt sich ebenfalls isolieren, wenn man etwas schneller reduziert und im richtigen Moment filtriert, doch ist das Produkt, welches die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die bromfreie Verbindung¹⁾, sehr oxydabel.

Daß das salzsaure Salz eine Doppelverbindung ist, ergibt sich schon aus dem Verhalten gegen Wasser, welches ganz analog wie beim salzsauren Mono- und Dihydroxylamino-mandelsäurenitril ist. Die zweiprozentige Lösung scheidet nämlich bei zweitägigem Stehen ein Dissoziationsprodukt (B) als bräunlichen Niederschlag ab, welcher durch Stehen mit wenig verdünnter Natronlauge verseift wird; dabei entsteht aus der Dihydroxylamin-Komponente Brom-anthroxansäure, aus dem Monohydroxylamin-Körper aber Brom-isatin. Wird die alkalische Lösung angesäuert, so scheidet sich das Gemisch (C) dieser beiden Substanzen ab und kann durch Soda getrennt werden.

Über das Dissoziationsprodukt hinweg geht die Reaktion, wenn man das salzsaure Salz mit konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung und dann noch eine halbe Stunde erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Gemenge von Bromanthroxansäure und Bromisatin aus.

5-Brom-isatin. Der in Soda unlösliche Teil der beiden Substanzen.(C) wird aus verdünnter Natronlauge und Säure umgelöst und

¹⁾ Diese Berichte 41, 374 [1908].

dann aus Alkohol zweimal krystallisiert, wobei gelbe Nadeln vom Schmp. 255° erhalten werden.

0.0805 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 759 mm).

$C_9H_4O_2NBr$. Ber. N 6.19. Gef. N 6.36.

5-Brom-anthroxansäure. Die Sodalösung des Gemisches C gibt beim Ausäuern die Bromanthroxansäure in farblosen, glänzenden Nadeln, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, heiß in Benzol, schwer in Chloroform und Ligroin.

0.1165 g Sbst.: 6.0 ccm N (16.5°, 753 mm).

$C_9H_4O_2NBr$. Ber. N 5.80. Gef. N 5.95.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 202—203° unter Aufschäumen, teilweisem Sublimieren und Hinterlassung eines gelben Produktes. Dieses färbt sich bei weiterem Erhitzen allmählich dunkel und schmilzt gegen 253° unter nochmaliger Gasentwicklung.

Wie die Anthroxansäure, wird auch das Bromderivat durch Ammoniak und Eisenvitriol reduziert und beim Ansäuern scheidet sich 5-Bromisatin ab.

Verhalten der salzsauren Doppelverbindung gegen Alkali.

Bei dem bromfreien Doppelsalz ist gezeigt worden¹⁾, daß die Verseifung durch Alkali einen anderen Vorlauf nimmt, wobei sich Dioxindol bildet. Hier entsteht unter den gleichen Bedingungen anscheinend die nicht anhydrierte, in diesem Falle beständige Substanz, die 5-Brom-2-amidomandelsäure, neben einer anderen Verbindung.

Wird das salzsaure Doppelsalz in verdünnte Natronlauge eingetragen, so schlägt die Farbe der Lösung über rotbraun nach dunkelblau hin um und verblaßt dann allmählich wieder; auch scheidet sich eine geringe Menge einer blauen, dann braunen Substanz ab. Nach dem Filtrieren wird vorsichtig Essigsäure zugegeben, worauf ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, welcher mit überschüssiger Säure wieder in Lösung geht. Das Produkt wird mit Essigester erhitzt; aus dem Filtrat krystallisiert dann eine farblose Verbindung vom Schmp. 186—187°, die sich in verdünnten Säuren und Alkalien erst beim Kochen löst. Das Ungelöste ist eine Amidocarbonsäure, welche ein in starker Salzsäure schwer lösliches Salz gibt und dadurch gereinigt werden kann. Mit Wasser dissoziiert es und wird deshalb in wenig verdünnter Salzsäure gelöst; auf Zusatz von Natriumacetat in der Hitze scheidet sich die freie Verbindung in farblosen Nadeln aus. Sie hat keinen Schmelzpunkt und beginnt sich gegen 230° zu färben. In Eisessig und Alkohol ist sie in der Hitze leicht löslich, schwer in Wasser, Benzol und Aceton. Aus Substanzmangel mußte die Analyse unterbleiben.

¹⁾ Diese Berichte 41, 377 [1903].

Acetylierung der salzsauren Doppelverbindung.

Erster Versuch. 5 g Wasser und 0.5 g Essigsäureanhydrid wurden zusammengegeben und 0.5 g salzsaures Salz eingetragen. Es erfolgte Lösung, Rotfärbung und nach einiger Zeit Abscheidung des Acetylierungsproduktes, welches nach einer Stunde filtriert wurde. Es besteht unter diesen Bedingungen nicht, entsprechend der gleichen Behandlung der bromfreien Doppelverbindung¹⁾ aus einem Gemisch von Brom-acetoxy-isatin und Bromisatin, sondern im wesentlichen aus unreinem Bromisatin, welches durch Krystallisation aus Alkohol geläutert werden konnte. Vorhandenes Brom-*N*-acetoxyisatin hätte beim Behandeln mit Alkali und Säure und nachheriger Trennung mit Soda als Bromanthroxansäure nachweisbar sein müssen. Die Dihydroxylamin-Komponente erfährt also unter diesen Bedingungen eine andere, nicht näher nachgewiesene Vorwandlung. Besser ist das Resultat bei Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure.

Zweiter Versuch. Die freie Doppelverbindung aus 3 g Brom-nitromandelsäurenitril wurde mit wenig verdünnter Salzsäure gelöst, vom Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat auf 15 g mit Wasser aufgefüllt und 1.5 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Der Niederschlag wurde mit kaltem Chloroform extrahiert. Ungelöst blieb 5-Brom-isatin. Der Chloroform-Extrakt wurde etwas konzentriert und schied auf Zusatz von Ligroin rohes 5-Brom-*N*-acetoxy-isatin ab. Da dasselbe schwer rein zu erhalten war, wurde es durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in 5-Bromanthroxansäure verwandelt, die sich leicht durch Krystallisation läutern ließ.

Salzsaures Doppelsalz und Phenylhydrazin. 0.25 g salzsaures Salz wurden in 2.5 g Wasser und einem Tropfen Eisessig gelöst und 0.5 g Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure hinzugegeben, worauf sich alsbald ein dunkelroter Krystallbrei abschied. Das Produkt wurde mit verdünnter Natronlauge kalt verrührt, wodurch 5-Brom-*N*-oxy-isatin-phenylhydrazon in Lösung ging; dasselbe fiel beim Ansäuern in gelben Flocken aus, die in ihrem Verhalten der bromfreien Verbindung entsprechen. Ungelöst blieb das Hydrazon, welches dem α -Isatinphenylhydrazon, an die Seite zu stellen ist. Die Substanz ist durchgängig schwer löslich, etwas leichter in Aceton. Aus heißem Amylalkohol scheidet sich das 5-Bromisatin- α -phenylhydrazon in dunkelroten, schillernden Kryställchen aus, die bei 242—243° schmelzen.

0.1104 g Subst.: 13.0 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{14}H_{10}ON_3Br$. Ber. N 13.30. Gef. N 13.42.

¹⁾ Des besseren Verständnisses halber ist der Satz, diese Berichte 89, 2345 [1906], Zl. 3 v. u., folgendermaßen zu vervollständigen: das gebildete Isatin, welches aus der Mutterlauge von *N*-Acetoxyisatin sich beim Stehen allmählich ausscheidet, wurde . . .

Die Substanz löst sich sehr schwer in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, scheidet aber, abweichend von der bromfreien Substanz, bei Luftzutritt keinen Indigo ab.

5-Brom-2-nitroso-mandelsäurenitril. Das Filtrat A von der Darstellung der salzsauren Doppelverbindung sondert beim mehrtägigen Stehen einen blauschwarzen, mit Krystallen untermischten Niederschlag ab (Filtrat D). Er wurde nach dem Trocknen mit Essigester ausgekocht, worauf sich die Substanz ausschied und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Tierkohle farblose, kompakte Prismen bildet, welche bei 225—226° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Die Verbindung ist aus der Dihydroxylamin-Komponente durch Wasserverlust entstanden.

0.0997 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 744 mm).

$C_8H_5O_2N_2Br$. Ber. N 11.63. Gef. N 11.76.

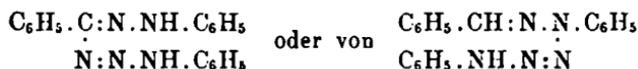
0.1 g der Substanz wurden mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung gekocht, wodurch Verseifung eintrat. Beim Erkalten krystallisierte 5-Brom-anthroxansäure in reinem Zustande aus.

Das Filtrat D schließlich lieferte beim weiteren Eindampfen 5-Brom-isatin, entstanden aus der Hydroxylamin-Komponente durch Verseifung.

459. Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher: Synthese von Tetrazolen aus Arylaziden.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. Benary.)

Phenylazid kondensiert sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzal-phenylhydrazon unter Abspaltung von Anilin zum 1.4-Diphenyl-tetrazol¹⁾. Der Mechanismus dieser Reaktion war noch nicht völlig sichergestellt. Wir vermuteten, daß sich in erster Phase gleiche Moleküle Azid und Phenylhydrazon addieren unter Bildung entweder von



¹⁾ Dimroth und Merzbacher, diese Berichte 40, 2402 [1907].