

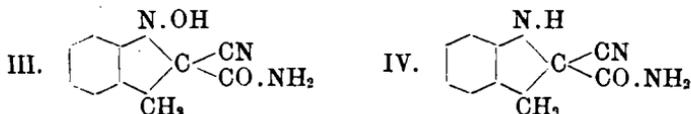
285. Gustav Heller und Paul Wunderlich: Über *N*-Oxydihydro-indole und deren Umwandlungsprodukte.

[Mitteilung aus d. Laboratorium für angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. April 1914.)

o-Nitro-benzaldehyd kondensiert sich mit Malonitril sehr leicht in alkoholischer Lösung zum *o*-Nitrostyrol-dicyanid (I). Durch konzentrierte Schwefelsäure wird nur ein Cyan in die Carbonamidgruppe unter Bildung von *o*-Nitrobenzal-cyan-acetamid (II) I. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$ II. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ übergeführt, während der zweite Cyanrest infolge sterischer Hinderung gegen alle Reagenzien außerordentlich widerstandsfähig ist; dies hat sich auch bei den später beschriebenen Umsetzungen stets gezeigt. Wegen der unangenehm reizenden Eigenschaften des Dicyanids wurde für die weiteren Versuche das *o*-Nitrobenzal-cyan-acetamid, welches schon von G. Issoglio¹⁾ aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid dargestellt war, als Ausgangsmaterial gewählt; seine Bildung geht noch bequemer unter Anwendung von Diäthylamin statt Ammoniak als Kondensationsmittel vorstatten.

Bei der Reduktion der Substanz mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen zwei Verbindungen mit den Bruttoformeln $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ und $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$, die durch die Symbole III und IV auszudrücken sind.



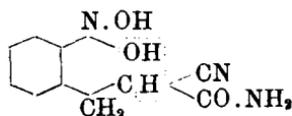
Letztere Substanz ist also α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol und erstere die dazu gehörige *N*-Oxyverbindung. Ihre Bildung läßt sich dadurch erklären, daß man die Hydroxylamin-Verbindung des Benzal-cyan-acetamids als Zwischenstufe annimmt, entsprechend folgenden Formeln:



Ein Teil der *N*-Oxyverbindung würde dann gleich zur NH-Verbindung weiter reduziert werden, was auch mit der isolierten Substanz unter ähnlichen Bedingungen leicht auszuführen ist. Immerhin ist die Wasserstoff-Verschiebung vom Stickstoff an den Kohlenstoff auffallend, so daß auch eine andere Erklärung zuzulassen ist, welche die Di-

¹⁾ C. 1904, I, 878.

hydroxylamin-Stufe als Zwischenprodukt annimmt, unter gleichzeitiger Wasserstoff-Addition an die Doppelbindung und darauffolgende Wasserabspaltung, wie es folgende Formel ausdrückt:



Die *N*-Oxyverbindung zeigt, wie alle diese Substanzen, eine lebhaftere Färbung mit Eisenchlorid in wässriger und alkoholischer Lösung und verhält sich Lackmuspapier gegenüber neutral. Die *NH*-Verbindung dagegen zeigt keine Farbenercheinung und reagiert gegen rotes Lackmuspapier deutlich alkalisch; man darf daraus den Schluß ziehen, daß bei dreiwertigem, cyclischem Stickstoff die *NH*-Gruppe basischer ist als die *N.OH*-Gruppe.

Wichtig ist auch die Tatsache, daß die *N*-Oxyverbindung in Alkali unlöslich ist und nicht amphoter, sondern nur schwach basisch ist. Nach der Feststellung von Reißert sind nämlich die Ester der *N*-Oxy-indol-carbonsäure, sowie das Indoxin in Alkali löslich. Das Fehlen dieser Eigenschaft im vorliegenden Falle deutet darauf hin, daß die Reaktionen der cyclischen *N*-Oxygruppe von dem Charakter des ganzen Ringsystems stark beeinflußt werden. Ebenso ist bemerkenswert, daß die *N*-Oxyverbindung Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Daß einige andere Substanzen, so namentlich *N*-Oxydioxindol das Reagens reduzieren, ist schon früher¹⁾ erörtert worden; zu den dort angeführten Gründen ist noch ein Umstand zuzufügen, nämlich die Ähnlichkeit der mehrere Oxygruppen enthaltenden *N*-Oxyverbindungen mit dem Benzoin.

Die *N*-Oxybase bildet ferner gut charakterisierte Salze, und es ist besonders hervorzuheben, daß hier zum ersten Male isolierbare, mit Wasser dissoziierende Salze einer cyclischen *N*-Oxyverbindung erhalten worden sind, wobei nicht, wie bei der Salzbildung der Ammoniumgruppe Wasserabspaltung eintritt, sondern Addition der Säure. Die Hydroxylgruppe des dreiwertigen Stickstoffs erfährt also, wie beim Hydroxylamin, so auch in diesem Falle durch die Salzbildung keine Änderung ihres Zustandes. Daß die Carbonamid-Gruppe keinen besonderen Einfluß ausübt, ergibt sich daraus, daß die zugehörige Carbonsäure ebenso isolierbare Salze gibt, die mit Wasser gleichfalls dissoziieren. Anscheinend ist die *N.OH*-Gruppe im Dihydro-indol-Ring basischer als im Indol-Ring, da bei der von Reißert²⁾ beschriebenen *N*-Oxy-indol-

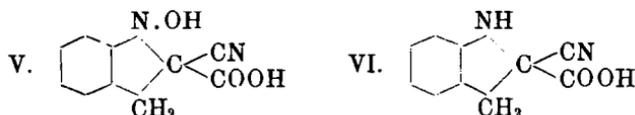
¹⁾ B. 42, 472 [1909].

²⁾ B. 29, 646 [1896]; 30, 1045 [1897].

carbonsäure keine basischen Eigenschaften zur Geltung kommen. Es korrespondiert das mit der Tatsache, daß Dihydro-indol nach der Mitteilung von G. Plancher und C. Ravenna¹⁾ basischer ist als Indol.

Das α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol entsteht, wie erwähnt, neben der *N*-Oxyverbindung durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und ist aus letzterer Substanz auch bequem durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak bei 80° erhältlich. Sehr interessant und eigenartig ist nun die Tatsache, daß die *N*.OH-Verbindung bei der Oxydation mit Chromsäure als einzig faßbares Reaktionsprodukt neben Kohlendioxyd und Stickstoff die *NH*-Verbindung in einer Ausbeute von 50% gibt. Der Versuch wurde mit sorgfältigst gereinigtem Material und wiederholt angestellt. Wir haben also hier die in der organischen Chemie seltene Erscheinung zu registrieren, daß bei der Oxydation ein Reduktionsprodukt entsteht. Der Vorgang ist wohl als gekoppelte Reaktion aufzufassen; die Chromsäure oxydiert einen Teil der Substanz tiefer greifend, während der andere Teil in das stabilere Reduktionsprodukt übergeht. Bei einfacheren Verbindungen, *N*-Oxy-indol und *N*-Oxy-dioxindol, ist die Reaktion nicht ausführbar.

Beim Erhitzen des α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indols sowohl, wie des zugehörigen Dihydro-indols mit Natronlauge oder mit Salzsäure auf 220° entstehen die Säuren V und VI, und letztere Substanz bildet sich begreiflicherweise auch bei der Reduktion des *N*-Oxy-



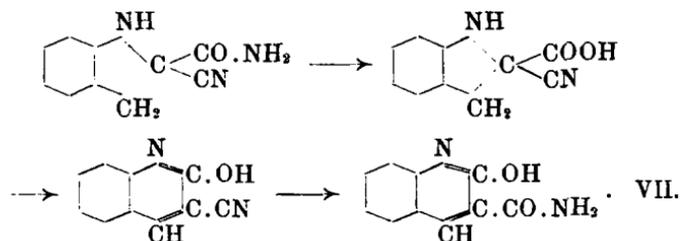
carbonamids mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze. Hervorzuheben ist, daß auch α -Cyan- α -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol bei der Oxydation mit Chromsäure in das Reduktionsprodukt übergeht. Ferner entstehen die Verbindungen der Formeln V und VI bei der Reduktion der *o*-Nitrobenzal-cyan-essigsäure mit Zinkstaub und Essigsäure und der Vorgang ist ebenso zu erklären, wie bei den Säureamiden.

Überraschend war das Resultat, als die Verseifung des α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indols nach der Bouveaultschen Methode, durch Einleiten von salpetriger Säure in die wäßrige Lösung bei 60° ausgeführt wurde. Die in glatter Reaktion entstehende Substanz muß als 2-Oxy-chinolin-3-carbonsäureamid (VII) angesprochen werden, da sie beim Erwärmen mit Natronlauge in die bekannte 2-Oxy-chinolin-3-carbonsäure²⁾ (β -Carbostyryl-carbonsäure) übergeht. Es ist also nach der Verseifung eine CO-Gruppe in den Kern unter Wasser-

¹⁾ C. 1905, II, 335.

²⁾ B. 17, 459 [1884]; M. 28, 53 [1907].

austritt eingetreten, gleichzeitig hat die Cyangruppe, nachdem die sterische Hinderung gefallen ist, Wasser aufgenommen; doch vermag die salpetrige Säure hier nicht weiter einzugreifen. Der Vorgang ist folgendermaßen zu formulieren:



Daß der Pyrrolring befähigt ist, sich in den Pyridinring zu verwandeln, ist zuerst von Ciamician und Dennstedt¹⁾ gezeigt worden, da sie fanden, daß Pyrrolkalium durch Behandeln mit Chloroform in β -Chlor-pyridin übergeht, und es hat sich später erwiesen, daß die Reaktion zu verallgemeinern ist, da auch die Entstehung von Halogenmethyl-chinolin²⁾ unter ähnlichen Bedingungen vor sich geht. Im vorliegenden Falle wird nun zum ersten Male dargetan, daß diese Ringerweiterung mittels eines mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms erfolgen kann. Diese Tatsache ist von Wichtigkeit für die Theorie der Entstehung der Alkaloide mit Pyridinring in den Pflanzen. Nach Pictet³⁾ sind die Alkaloide Stoffwechselprodukte der Eiweißkörper, und diese Erklärung ist nur da nicht leicht verständlich, wo ein Pyridinring vorliegt, da ein solcher in den vegetabilischen Substanzen nicht vorkommt. Er gelangt dann zu dem Schlusse, daß diese Art von Alkaloiden aus Pyrrolkörpern durch sekundäre Vorgänge, also wohl durch nachträgliches Hineinbeziehen in den Lebensprozeß der Pflanze, gebildet wird, wobei dann der Formaldehyd nach Pictets Annahme das erforderliche Kohlenstoffatom liefern soll. Diese Interpretation ist um so wahrscheinlicher, als manche Alkaloide eine sauerstoffhaltige Gruppe im Pyridinkern haben, und sie findet durch die hier beschriebene Reaktion eine wesentliche Stütze.

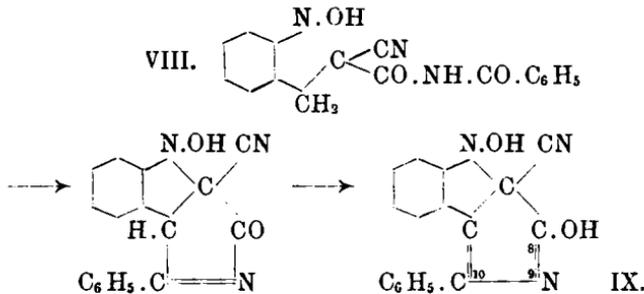
Wird α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol in Pyridin benzyliert, so tritt der Acylrest in die Aminogruppe ein (VIII), wie sich aus dem Fortbestehen der Eisenchlorid-Reaktion ergibt. Löst man diese Substanz in Alkali, so scheidet sich alsbald ein Salz ab, dessen Säure

¹⁾ B. 14, 1153 [1881].

²⁾ B. 20, 2608 [1887]; siehe auch B. 47, 354 [1914].

³⁾ Ar. 244, 391 [1906].

sich aus dem Benzoylkörper durch Wasserabspaltung gebildet hat und offenbar einen neuen Ring enthält, an dessen Bildung nach der Eisenchlorid-Reaktion die *N*-Oxygruppe nicht beteiligt ist. Die Verbindung (IX), welche sich in Natriumcarbonat, aber nicht in Bicarbonat löst, und ihre Entstehung dürften in folgender Weise zu formulieren sein:



Die Substanz wäre als 2-Cyan-*N*-oxy-dihydro-indol-2.3-[8-oxy-10-phenyl-9-azol] zu bezeichnen. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 150° wird der Ring wieder geöffnet, und infolge Verseifung α -Cyan- α -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol (V) gebildet. Konzentrierte Salzsäure dagegen stabilisiert das Molekül, und der Zerfall findet dann erst viel höher und nicht einheitlich statt. Die analoge Acetylverbindung läßt sich mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und nachheriges Lösen in Alkali leicht darstellen; doch ist das primäre Produkt hier nicht krystallisierbar, das sekundäre dagegen ausgezeichnet.

Experimenteller Teil.

o-Nitrostyrol-dicyanid (Formel I).

Löst man 15.1 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 6.6 g Malonitril in 30 g warmem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten das Kondensationsprodukt quantitativ ab und wird durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 137.5—138° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin; verdünnte Lauge löst beim Erwärmen unter Gelbfärbung. Die Substanz greift die Schleimbhäute sehr stark an, beim längeren Aufbewahren färbt sie sich allmählich grau.

0.1702 g Sbst.: 0.3774 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1880 g Sbst.: 35.2 cem N (19°, 751 mm).

C₁₀H₅O₂N₃. Ber. C 60.25, H 2.53, N 21.15.
Gef. » 60.47, » 2.69, » 21.16.

o-Nitrobenzal-cyan-acetamid (Formel II).

Trägt man das *o*-Nitrostyrol-dicyanid in die sechsfache Menge gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure ein, wobei Rotfärbung erfolgt, läßt 24 Stunden stehen und gießt dann auf Eis, so scheidet sich das Amid ab und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 171—172°.

0.1453 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.0919 g Sbst.: 15.4 ccm N (14.5°, 750 mm).

C₁₀H₇O₂N₃. Ber. C 55.25, H 3.25, N 19.39.

Gef. » 55.41, » 3.49, » 19.31.

Die Substanz wird von heißem Eisessig und Chloroform leicht aufgenommen, schwer von Benzol, Äther und Ligroin. Sie löst sich langsam in konzentrierter Salzsäure und in verdünnter Lauge beim Erwärmen unter Gelbfärbung. Durch Kochen der sauren Lösung wird sie nicht verseift, auch nicht auf Zugabe von Natriumnitrit. Die Verbindung ist identisch mit der von G. Issoglio aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Cyanacetamid mit Hilfe von Ammoniak erhaltenen. Bequemer bekommt man sie in folgender Weise:

15.1 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 8.4 g Cyanacetamid wurden in 30 g Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und mit einigen Tropfen Diäthylamin versetzt, wobei Rotfärbung und Erwärmung eintritt, die 35° nicht übersteigen soll. Es erfolgt Lösung und nach kurzer Zeit Krystallisation des Nitrobenzal-cyanacetamids. Die Ausbeute ist quantitativ. Ohne Diäthylamin geht die Kondensation auch bei halbstündigem Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbade vor sich.

 α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol (Formel III).

Ein Teil gepulvertes *o*-Nitrobenzal-cyanacetamid wurde mit sechs Teilen Eisessig und einem Teil Wasser bei 60° turbiniert und allmählich ein Teil Zinkstaub eingetragen. Die Substanz geht unter Braunfärbung in Lösung; man rührt noch 1/2 Stunde, läßt dann erkalten, gibt etwas Wasser zu, um Zinkacetat zu lösen, filtriert und verdünnt weiter mit Wasser, worauf beim Kühlen und Reiben sich der *N*-Oxykörper abscheidet (Filtrat A); durch Umkrystallisieren aus der 75-fachen Menge heißen Wassers wird er in langen, gelben Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt 50—60% der angewandten Substanz.

0.1616 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.0999 g Sbst.: 18.1 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 59.06, H 4.42, N 20.73.

Gef. » 59.24, 58.84, » 4.38, 4.53, » 20.90.

Die Verbindung beginnt bei 285° sich zu bräunen und schmilzt oberhalb 290° mit nachfolgendem starkem Aufschäumen. Kalter Eis-

essig und Nitrobenzol in der Hitze lösen leicht, heißer Alkohol schwer, noch schwieriger Benzol, Äther und Ligroin. Die Substanz wird von Alkali nicht gelöst und reagiert gegen Lackmus neutral. Eisenchlorid bewirkt in der wäßrigen, stärker in der alkoholischen Lösung Blaufärbung. Fehlingsche Lösung färbt grün, reduziert aber auch in der Hitze nicht. Verseifung erfolgt sehr schwer, siehe unten. Die Verbindung bildet mit den meisten Säuren schwer lösliche Salze, charakteristisch ist namentlich das salzsaure.

Salzsaures α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol. Wird die Substanz mit der dreißigfachen Menge Wasser übergossen, so hellt sich die Färbung auf Zusatz von Salzsäure auf, beim Erwärmen erfolgt Lösung und in der Kälte Krystallisation des farblosen Salzes, welches aus Salzsäure umkrystallisiert wird. Mit Wasser und an feuchter Luft erfolgt Dissoziation. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Analyse dieses ersten Salzes einer cyclischen *N*-Oxyverbindung zeigt, daß sich die Säure ohne Wasserabspaltung addiert hat.

0.2032 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.3032 g Sbst.: 0.1799 g AgCl.

C₁₀H₉O₂N₃, HCl. Ber. C 50.07, H 4.21, N 14.79.
Gef. > 50.20, > 4.33, > 14.67.

α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol (Formel IV).

Wird das essigsäure Filtrat A von der Darstellung des *N*-Oxykörpers eingedampft, filtriert und mit Ammoniak nahezu neutralisiert, so scheidet sich beim Stehen allmählich das zweite Reduktionsprodukt ab. Zur Trennung von geringen Mengen des *N*-Oxykörpers rührt man mit Eisessig gut durch, wodurch letztere Substanz in Lösung geht, während das α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol sich in das essigsäure Salz verwandelt. Es wird filtriert, in heißem Wasser gelöst und durch Soda die freie Verbindung ausgefällt, die dann wiederholt aus 70 Tln. Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so gelbe, zerschließene, meist zu Sternchen vereinigte Stäbchen, die bei 237—238° schmelzen. Konzentrierte Salzsäure verseift beim längeren Kochen nicht, leichter dagegen Alkali.

0.1706 g Sbst.: 0.4001 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 29.5 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₀H₉ON₃. Ber. C 64.2, H 4.8, N 22.4.
Gef. > 63.96, 63.89, > 5.03, 4.95, > 22.3.

0.1467 g Sbst. in 15.8 g Alkohol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.078°, 0.2233 g Sbst. in 16.2 g Alkohol von 0.095°.

Mol.-Gew. Ber. 187. Gef. 156, 175.

Die Substanz ist mäßig leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Sie gibt keine Eisenchlorid-Reaktion, bläut rotes Lackmuspapier und bildet ein farbloses, salzsaures Salz.

Charakteristisch ist das Chromat. Es krystallisiert aus heißem Wasser und bildet hellgelbe, verfilzte, hygroscopische Nadeln, die bis 295° nicht schmelzen.

0.1646 g Subst.: 0.0409 g Cr_2O_3 .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$, H_2CrO_4 . Ber. Cr 17.04. Gef. Cr 17.00.

Überführung des α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indols in sein Reduktionsprodukt durch Oxydation.

Zur Ausführung dieser merkwürdigen Reaktion wurde ein Teil reinste, in Eisessig leicht lösliche und damit gereinigte *N*-Oxyverbindung in der zwanzigfachen Menge 5-prozentiger Schwefelsäure gelöst, auf 40° gekühlt, wobei das Salz auszukrystallisieren beginnt, und eine Lösung von zwei Teilen Chromtrioxyd in wenig Wasser allmählich zugesetzt. Erwärmt man jetzt wieder, so erfolgt Reaktion unter schwacher Gasentwicklung; hat diese nachgelassen, so wird filtriert, abgekühlt und nochmals 0.8 Tle. Chromtrioxyd zugesetzt, worauf das Chromat des α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indols sich abzuschneiden beginnt. Nach mehrstündigem Stehen wurde filtriert und die Base durch Ammoniak aus der heißen Lösung des Salzes in Freiheit gesetzt und aus Wasser umkrystallisiert. Sie war dann rein und in allen Eigenschaften identisch mit der oben beschriebenen Verbindung. Der andere Teil des Ausgangsmaterials wird tiefergreifend oxydiert unter Kohlen dioxyd- und Stickstoff-Abspaltung; freier Sauerstoff ist nicht nachweisbar.

Reduktion des α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indols.

Aus dem *N*-Oxykörper kann α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol in einer Ausbeute von 90–95% der Theorie in folgender Weise erhalten werden. Ein Teil Substanz wurde in der 150-fachen Menge Wasser gelöst, 20 Tle. 23-prozentiges Ammoniak und zwei Teile Zinkstaub zugegeben und $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 80° gerührt unter zeitweiliger Zugabe von etwas Ammoniak. Nach Filtration in der Hitze scheidet sich ein Teil des Reduktionsproduktes beim Erkalten ab, der Rest nach weiterem Eindampfen.

Bei der Reduktion des α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indols (ein Teil) mit zehn Teilen Wasser, vier Teilen Eisessig und zwei Teilen Zinkstaub während drei Stunden auf dem Wasserbade erfolgt Lösung und Entfärbung. Man filtriert, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und erhält aus dem Filtrat auf Zusatz von Alkali eine farblose Base, die zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt wird, welches sich in glänzenden, weißen Stäbchen

abscheidet. Die daraus erhaltene Base bildet Nadeln, die je nach der Art des Erhitzens zwischen 200° und 210° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen schmelzen. In Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich und gibt keine Eisenchloridreaktion. Da die Substanz noch zwei Sauerstoffatome enthält, muß demnach eine Umlagerung stattgefunden haben, die wegen der geringen Ausbeute nicht näher verfolgt werden konnte.

0.1700 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.0878 g Sbst.: 15.4 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃. Ber. C 58.0, H 6.3, N 20.3.
Gef. » 58.04, » 6.16, » 20.19.

0.2087 g salzs. Salz: 0.1220 g AgCl.

C₁₀H₁₄O₂N₃Cl. Ber. Cl 14.55. Gef. Cl 14.46.

α-Cyan-*α*-carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol (Formel V).

Wird *α*-Cyan-*α*-carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol mit der zehnfachen Menge 50-prozentiger Kalilauge erhitzt, so findet unter Rotfärbung und Ammoniak-Entwicklung Lösung und Verseifung statt und dann Abscheidung des gelben Kaliumsalzes. Es wurde filtriert, in Wasser gelöst und die Säure als gelbe Nadeln gefällt. Sie wird von organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen, kann aber leicht rein erhalten werden, da sie sich in heißer verdünnter Natriumacetat-Lösung löst und beim Erkalten als freie Säure wieder auskristallisiert. Verdünnte Mineralsäuren lösen in der Hitze und beim Erkalten kristallisieren farblose Salze aus, die, in trockenem Zustande mit Wasser zusammengebracht, unter Gelbfärbung dissoziieren. Beim Erhitzen erleidet die Substanz bis 295° keine Veränderung. Trotz der geringen Löslichkeit in Alkohol erhält man mit Eisenchlorid eine schwache Blaugrünfärbung, die sich beim Stehen vertieft. Fehlingsche Lösung gibt einen grünen Niederschlag, aber keine Reduktion.

0.1770 g Sbst.: 0.3802 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 12.7 ccm N (15.5°, 756 mm).

C₁₀H₉O₃N₃. Ber. C 58.78, H 3.95, N 13.75.
Gef. » 58.58, » 4.13, » 13.78.

Die Säure kann auch durch vierstündiges Erhitzen des Carbonamids mit 23-prozentiger Salzsäure im Rohr auf 220° erhalten und nach Maßgabe der obigen Beschreibung rein dargestellt werden. Hierbei findet ebensowenig wie bei der Einwirkung des starken Alkalis eine Veränderung der Cyangruppe statt.

Reduktion der *o*-Nitro-*α*-cyan-zimtsäure.

Die Darstellung der *o*-Nitro-*α*-cyan-zimtsäure geschah nach Fiquet¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Cyan-essigsäure

¹⁾ A. ch [6] 20, 490 [1893].

auf 160—170° und Krystallisation aus Eisessig. Zur Reduktion wurde ein Teil Säure mit 5 Tln. Eisessig gelöst, rasch abgekühlt, ein Teil Wasser und allmählich bei 25° unter stetem Rühren ein Teil Zinkstaub eingetragen; nach einer Stunde wird filtriert, mit Wasser gewaschen, das Reduktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, mit Essigsäure wieder ausgefällt und aus verdünntem Natriumacetat krystallisiert. Man erhält so in fast quantitativer Ausbeute dasselbe α -Cyan- α -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indol.

0.1385 g Sbst.: 16.5 ccm N (16.5°, 750 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. N 13.75. Gef. N 13.68.

α -Cyan- α -carboxy-dihydro-indol (Formel VI).

Läßt man bei der Reduktion der *o*-Nitro- α -cyan-zimtsäure die Temperatur bis 80° ansteigen und rührt noch eine halbe Stunde, so geht die Reaktion weiter. Die wie vorhin ausgezogenen Reduktionsprodukte werden in heißer, konzentrierter Natriumacetal-Lösung aufgenommen, worauf sich beim Erkalten α -Cyan- α -carboxy-dihydro-indol abscheidet, während die *N*-Oxyverbindung in Lösung bleibt und mit Mineralsäure ausgefällt wird. Erstere wird dann durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure rein erhalten und bildet farblose Nadeln, die bis 290° nicht schmelzen und in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich sind. Von rauchender Salzsäure wird die Substanz aufgenommen und scheidet sich auf Zusatz von Wasser wieder ab. Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1634 g Sbst.: 0.3815 g CO₂, 0.0649 g H₂O. — 0.1053 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. C 63.80, H 4.29, N 14.90.

Gef. » 63.68, » 4.44, » 14.70.

α -Cyan- α -carboxy-dihydro-indol entsteht auch durch Erhitzen des zugehörigen Amids mit verdünnter Natronlauge, ferner durch Reduktion des α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydroindols mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade, sowie schließlich nach der gleichen auffallenden Reaktion durch Oxydation des α -Cyan- α -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indols mit Chromsäure. Ein Teil wird mit 40 Tln. 2 $\frac{1}{2}$ -prozentiger Schwefelsäure auf 40° erwärmt und vier Teile Chromtrioxyd in wenig Wasser zugefügt. Hat die Reaktion nachgelassen, so läßt man 24 Stunden stehen, wobei sich die Säure auch als Chromat in gelben Nadeln abscheidet. Die Reindarstellung der freien Substanz erfolgt wie vorhin durch Natriumacetat-Lösung und Krystallisation aus Essigsäure. Die Ausbeute betrug 41% der theoretischen.

Neuer Übergang aus der Dihydro-indol-
in die Chinolin-Reihe.

2-Oxy-chinolin-3-carbon-amid (Formel VII).

Eine 1-proz. wäßrige Lösung von α -Cyan- α -carbonamid-dihydro-indol wird auf 60° erwärmt und nitrose Dämpfe (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure) eingeleitet. Es entwickelt sich Stickstoff, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Nadeln ab. Man leitet noch einige Minuten ein und läßt dann mehrere Stunden stehen. Die filtrierte Substanz wird durch Lösen in verdünnter, kalter Natronlauge von etwaigen Spuren Ausgangsmaterial befreit, mit Essigsäure wieder ausgeschieden und aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei dünne, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 290—291° in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Verbindung ist schwach basisch, läßt sich aus Alkohol und Nitrobenzol ebenfalls krystallisieren, ist leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie verliert bis 150° kein Wasser, ist also Amid.

0.1601 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 0.3618 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.0943 g Sbst.: 12.1 ccm N (15.5°, 748 mm). — 0.0922 g Sbst.: 11.85 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₀H₈O₂N₂. Ber. C 63.80, H 4.29, N 14.90.
Gef. » 64.02, 64.00, » 4.90, 4.48, » 14.70, 14.77.

Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge geht das Amid unter Ammoniak-Entwicklung leicht und glatt in β -Carbostyryl-carbonsäure über, die aus heißem Wasser krystallisierte und durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, die schwach braune Eisenchlorid-Reaktion und direkten Vergleich mit einem aus *o*-Nitrobenzal-malonsäure dargestellten Präparat identifiziert wurde.

0.1501 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 8.1 ccm N (16.5°, 752 mm).

C₁₀H₇O₃N. Ber. C 63.5, H 3.7, N 7.4.
Gef. » 63.7, » 3.89, » 7.52.

α -Cyan- α -carbon-benzamid-*N*-oxy-dihydro-indol
(Formel VIII).

Ein Teil fein gepulvertes α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol wird in 15 Tln. Pyridin suspendiert und 2½ Tle. Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben. Nach längerem Stehen wird durch Wasser und verdünnte Schwefelsäure die Benzoylverbindung krystallisiert abgeschieden. Durch Lösen in wenig Eisessig und Zugabe des 3-fachen Volumens Benzol wird sie in farblosen Blättchen erhalten, welche gegen 210° sich zu bräunen und schwach zu sintern beginnen, beim höheren Erhitzen aber keine wesentliche Veränderung mehr erleiden.

Aus heißem Alkohol erhält man gelbe, glänzende Blättchen, und ferner krystallisiert die Substanz aus Essigester sowie Xylol. Die gelben Formen lassen sich durch andre Art der Krystallisation wieder farblos erhalten. In Äther, Benzol und Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich; sie zeigt noch schwach basische Eigenschaften und mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Dunkelrotfärbung. Durch verdünnte Natronlauge oder Sodalösung erfolgt neue Ringbildung.

0.1538 g Sbst.: 0.3741 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₇H₁₃O₂N₃. Ber. C 66.40, H 4.23, N 13.71.
Gef. » 66.33, » 4.34, » 13.98.

Anhydro- α -cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol oder 2-Cyan-*N*-oxy-dihydro-indol-2.3-[8-oxy-10-phenyl-9-azol] (Formel IX).

Ein Teil der Benzoylverbindung wurde mit 5 Tln. Wasser angerührt und tropfenweise Natronlauge zugegeben, wobei Lösung unter Gelbfärbung und dann Abscheidung eines Natriumsalzes stattfand. Es wurde filtriert, in Wasser gelöst und angesäuert, worauf die freie Substanz sich in gelben Nadeln abschied, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung färbt sich von 265° an dunkel, ohne zu schmelzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 0.4151 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.0902 g Sbst.: 11.1 ccm N (17.5°, 748 mm).

C₁₇H₁₁O₂N₃. Ber. C 70.56, H 3.84, N 14.53.
Gef. » 70.05, 70.01, » 4.11, 4.06, » 13.95.

Die Substanz ist hygroskopisch, löst sich nicht in konzentrierter Salzsäure, in verdünnter aber leichter als in Wasser, ferner in Soda, aber nicht in Bicarbonat und Natriumacetat. Von organischen Lösungsmitteln wird sie sehr schwer aufgenommen und gibt mit Eisenchlorid eine rote Reaktion. Umsetzungsversuche gaben keine oder nur schlecht charakterisierte Reaktionsprodukte. Wurde die Substanz mit der 20-fachen Menge 15-proz. Schwefelsäure im Rohr auf 150° erhitzt, so begann die Spaltung und war nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° vollständig; nach dem Erkalten hatte sich neben Benzoesäure das Sulfat des α -Cyan- α -carboxy-*N*-oxy-dihydro-indols abgeschieden. Mit konzentrierter Salzsäure fand die Aufspaltung des Azolringes erst bei höherer Temperatur und nicht glatt statt.

2-Cyan-*N*-oxy-dihydro-indol-2.3-[8-oxy-10-methyl-9-azol].

Zu 8 Tln. Essigsäureanhydrid, die mit 1/2 Tl. konzentrierter Schwefelsäure versetzt waren, wurde 1 Tl. α -Cyan- α -carbonamid-*N*-oxy-dihydro-indol zugegeben, welches sich sofort löste, und dann 5 Minuten

auf dem Wasserbade erhitzt. Man kühle ab und ließ einige Stunden mit dem 3-fachen Volumen Wasser stehen. Da das Reaktionsprodukt sich nicht krystallisieren ließ, wurde mit Natronlauge übersättigt, worauf das Natriumsalz des Anhydrokörpers in gelben Nadeln auskrystallisierte. Durch wiederholte Überführung in dieses Salz wird die Substanz am besten gereinigt. Sie löst sich leicht in kaltem Eisessig und krystallisiert aus 50-proz. Essigsäure und verdünnter Mineralsäure, ist aber im allgemeinen schwer löslich. Auch konzentrierte Salzsäure löst langsam. Gegen 260° beginnt die Verbindung sich zu färben, sintert dann und schwärzt sich. Die Eisenchlorid-Reaktion ist rotbraun. Mit Säuren erfolgt die Spaltung im Rohr in gleicher Weise.

0.1394 g Sbst.: 0.3228 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.0755 g Sbst.: 12.2 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₇H₉O₂N₃. Ber. C 63.4, H 3.99, N 18.5.

Gef. = 63.16, 63.29, > 4.17, 4.06, = 18.39.

Bei der Reduktion der *o*-Nitrobenzal-malonsäure läßt sich als Zwischenprodukt eine *N*-Oxyverbindung isolieren, die näher untersucht wird, da sie einer neuen Reihe angehört.

236. A. Kliegl und Alfred Fehrlé: Über *N*-Oxy-acridon und »Acridol«.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 27. April 1914.)

Der eine von uns hat vor einigen Jahren gezeigt, daß bei der Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen durch konzentrierte Schwefelsäure¹⁾ Aryl-anthranile²⁾ (*Iz*-Aryl-benz- β,γ -isoxazole) gebildet werden. Sie kommen offenbar dadurch zustande, daß sich zunächst je ein Kohlenwasserstoff- und Aldehyd-

¹⁾ Kliegl, B. 41, 1845 [1908].

²⁾ Ich habe in der eben zitierten früheren Abhandlung aus historischen Gründen nach dem Vorgange von Heller (B. 36, 4184 [1903]) und von Zincke und Siebert (B. 39, 1930 [1906]) für Anthranil immer den Ausdruck Anthroxan gebraucht. Inzwischen hat über diese Nomenklaturfrage ein privater Meinungsaustausch zwischen Hrn. Bamberger und mir stattgefunden; dabei habe ich mich zu der Einsicht bekehren lassen, daß es unzumutbar ist, eine so alt eingeführte und allgemein gebräuchliche Bezeichnung wie Anthranil durch einen anderen Vulgärnamen ersetzen zu wollen. Kliegl.