

Es liegt also eine Dimethoxy-phthalsäure vor, deren Konstitution der Formel VI entsprechen sollte. Diese (*m*-)2,6-Dimethoxy-terephthalsäure ist aber, soweit wir feststellen konnten, noch nicht bekannt, so daß eine Identifizierung nicht möglich war.

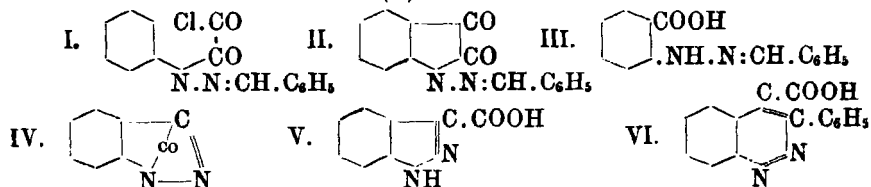
Hann.-Münden, Chem. Institut d. Forstl. Hochschule und
Frankfurt a. M., Anfang Mai 1924.

228. R. Stollé und W. Becker: Über *N*-Amino-isatin¹⁾.

(Eingegangen am 17. Mai 1924.)

F. W. Neber und W. Keppler²⁾ haben im letzten Hefte dieser Berichte Versuche zur Darstellung von *N*-Amino-isatin, ausgehend von *N*-Amino-oxindol-Abkömmlingen, beschrieben. Wir haben schon vor längerer Zeit *N*-Amino-isatin durch Abspaltung von Benzaldehyd aus Benzylidenamino-isatin zu erhalten gesucht und lassen einen kurzen Bericht folgen.

N^β-Benzal-*N*^α-phenyl-hydrazin-*N*^α-oxalsäurechlorid (I) liefert schon beim Erhitzen *N*-[Benzyliden-amino]-isatin (II). Dieses wurde als Isatin-Abkömmling leicht durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zum *N*-Benzylidenderivat der *o*-Hydrazinobenzoesäure³⁾ (III) übergeführt. Benzylidenamino-isatin spaltet beim Behandeln mit Salzsäure, auch Essigsäure, zwar Benzaldehyd ab; das *N*-Amino-isatin wird dann aber in Indazol-carbonsäure-3 umgelagert. Da Säuren den Ringschluß bei den Isatinsäuren beschleunigen, ist die umlagernde Wirkung in diesem Falle wohl so zu erklären, daß die freie Aminogruppe zunächst mit der β-Ketogruppe unter Austritt von Wasser und Bildung der Verbindung IV reagiert, daß dann aber der im Vergleich zum Indazolring unbeständige Isatinring unter Wasseraufnahme aufgespalten wird, so daß die Indazol-carbonsäure (V) entsteht.



Alkalien wirken in der Wärme auf Benzylidenamino-isatin bzw. Benzyliden-isatinsäure in anderem Sinne ein. Es entsteht eine Säure, die wir als Phenyl-3-cinnolin-carbonsäure-4 (VI) ansprechen; sie schmilzt bei 244° unter lebhafter Gasentwicklung. Die von V. v. Richter⁴⁾ als erster Cinnolin-Abkömmling dargestellte Oxy-cinnolin-carbonsäure spaltet gleicherweise beim Erhitzen auf 260—265° Kohlensäure ab.

Beschreibung der Versuche.

N^β-Benzal-*N*^α-phenyl-hydrazin-*N*^α-oxalsäurechlorid (I) entsteht aus Oxalylchlorid und Benzal-phenylhydrazin beim Erwärmen der ätherischen Lösung bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung. Aus Äther umkrystallisiert: Krystallpulver vom Schmp. 110°. Mäßig in Äther, leicht in Benzol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich mit alkoholischer

¹⁾ vergl. W. Becker, Über Abkömmlinge des Isatins, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924.

²⁾ B. 57, 778 [1924].

³⁾ B. 35, 2315 [1902].

⁴⁾ B. 16, 630 [1883].

Silbernitrat-Lösung nach und nach in der Kälte, schnell in der Hitze unter Abscheidung von Chlorsilber.

0.2087 g Sbst.: 0.1053 g AgCl. — 0.2718 g Sbst.: 23.7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. Cl 12.39, N 9.77. Gef. Cl 12.48, N 10.07.

Benzal-phenyl-hydrazin-oxalsäure-anilid, aus dem Chlorid und Anilin in ätherischer Lösung. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 200°. Nicht in Wasser, wenig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

0.2844 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 754 mm). — $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.24. Gef. N 12.49.

N-[Benzyliden-amino]-isatin (II) bildet sich aus Benzal-phenyl-hydrazin-oxalsäurechlorid (I) beim Erhitzen im Luftbade auf 150° oder bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Schwefelkohlenstoff-Lösung. Aus Benzol oder Alkohol feine, ziegelrote Nadelchen vom Schmp. 147°. Nicht in Wasser, mäßig in Äther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, leichter in Benzol löslich. Löst sich in kalter Natronlauge oder Sodalösung und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

0.1983 g Sbst.: 19.4 ccm N (13°, 754 mm). — $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.41.

N-Benzyliden-*o*-hydrazino-benzoesäure (III) entsteht beim Erwärmen der alkalischen Lösung von benzylidenamino-isatinsäurem Natrium (aus Benzylidenamino-isatin und Natronlauge) mit Wasserstoffsperoxyd und zeigt die im Schrifttum⁵⁾ angegebenen Eigenschaften (Schmp. 224°).

0.2406 g Sbst.: 23.8 ccm N (14°, 756 mm). — $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.52.

Indazol-carbonsäure-3 (V).

N-Benzylidenamino-isatin (II) wurde in einer Aufschlammung in konz. Salzsäure, weniger gut in Eisessiglösung, mit Wasserdampf bis zum Aufhören der Benzaldehyd-Abspaltung behandelt. Die wäßrige Lösung schied nach Erkalten Indazol-carbonsäure⁶⁾ ab, die durch nochmalige Krystallisation aus Wasser in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 258° (unter Gas-Entwicklung und Dunkelfärbung) erhalten wurde. Ausbeute fast quantitativ.

0.1426 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 752 mm). — $C_8H_6O_2N_2$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.01.

Die Indazol-carbonsäure entsteht in geringer Menge auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzylidenamino-isatin aus Benzal-phenyl-hydrazin-oxalsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, wohl unter dem Einfluß der bei der Zersetzung des letzteren gebildeten bzw. der zugesetzten Salzsäure.

Das Acetylderivat ist im Schrifttum⁷⁾ nur dem Namen nach angeführt. Es entsteht leicht beim Kochen der Säure mit Essigsäure-anhydrid und stellt, aus heißem Wasser krystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 188° dar.

0.1267 g Sbst.: 15.3 ccm N (14°, 755 mm). — $C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. N 13.72. Gef. N 13.94.

Die 1-Acetyl-indazol-carbonsäure-3 ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, gut in Äther und Alkohol löslich. Die Acetylgruppe wird schon in der Kälte in wäßriger Lösung nach einiger Zeit abgespalten.

Phenyl-3-cinnolin-carbonsäure-4 (VI) entsteht bei etwa 1-stdg. Erwärmen von Benzylidenamino-isatin in natronalkalischer Lösung auf dem Wasserbade. Die beim Ansäuern ausfallenden gelben Flocken krystallisierten aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 244° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Löst sich in Alkohol, nicht in Wasser und Äther.

3.526 mg Sbst.: 0.3479 ccm N (15°, 742 mm). — $C_{15}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.40.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 14. Mai 1924.

⁵⁾ B. 35, 2315 [1902].

⁶⁾ B. 26, 216 [1893].

⁷⁾ B. 26, 217 [1893].