

ab unter gleichzeitiger Blausäure-Entbindung. Ebenso verläuft die Reaktion bei den *m*- und *p*-Verbindungen, im letzteren Falle bilden sich auch gelbliche Nebenprodukte.

3.6-Bis-[*o*-nitro-phenyl]-2-oxo-[diazin-1.4-dihydrid-1.2] (III).

Löst man 10 g *o*-Nitro-mandelsäurenitril in 75 ccm absol. Äther und leitet mehrere Stunden trockene Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich ein anfangs ölig erscheinendes, dann derb krystallinisches Produkt ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Zugabe von Wasser bis zur Trübung, dann aus Essigester und Ligroin erhält man die freie Base in gelben Nadeln vom Schmp. 193°. Die Verbindung löst sich sowohl in rauchender Salzsäure (und wird durch Wasser wieder ausgeschieden), als auch beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge und Soda, woraus Säuren sie wieder fällen; 75-proz. Schwefelsäure bei 100° und konz. Salzsäure im Rohr bei 160—170° verändern sie nicht. Die Reduktion verlief unbefriedigend.

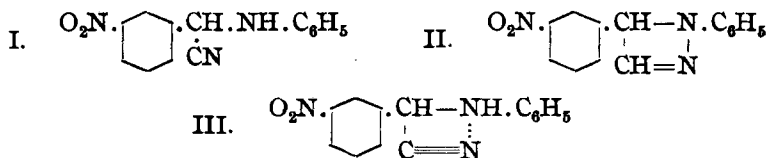
0.1509 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — 0.1610 g Sbst.: 22.9 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.8, H 2.98, N 16.56. Gef. C 56.62, H 3.13, N 16.42.

162. Gustav Heller und Gerhard Spielmeyer: Isomerie des *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitrils.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 27. März 1925.)

*m*-Nitro-mandelsäurenitril kondensiert sich in normaler Weise mit Anilin zu der Verbindung I, wobei man nur statt Natriumacetat das stärker wirkende Cyankalium zu nehmen hat; dabei wird ein Gemisch einer farblosen und einer gelben Substanz erhalten, welche durch Krystallisation ineinander übergeführt werden können. Die farblose Sub-



stanz schmilzt bei 90° und wird am besten aus Toluol unter Zusatz von etwas Ligroin erhalten, die gelbe vom Schmp. 102° scheidet sich aus Alkohol und Eisessig aus und ist auch in Lösung intensiv farbig. Die Verbindungen sind demnach als strukturell verschieden anzunehmen. Eine *m*-chinoide Umlagerung kommt nicht in Betracht, da keine Alkalilöslichkeit vorhanden ist; dagegen wird die gelbe Form von konz. Salzsäure leicht aufgenommen und gibt ein salzsaures Salz, welches auch langsam aus der farblosen Verbindung ohne Lösung entsteht und beim Behandeln mit Soda wieder die gelbe Form gibt. Danach erscheint als die wahrscheinlichste Annahme, daß der gelben Substanz das Symbol II mit neuer Ringbildung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms zukommt, während die Formel III mit bloßer Betätigung einer Nebenvalenz weniger wahrscheinlich ist.

Das analoge *m*-Chlorphenyl-anilino-essigsäurenitril wurde nur in der farblosen Form erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von Gerhard Spielmeyer.)

#### *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril.

3 g *m*-Nitro-mandelsäurenitril<sup>1)</sup> und 1.9 g Anilin wurden in ca. 10 g Alkohol aufgenommen und mit einer geringen Menge Cyankalium versetzt. Nach 1–2 Tagen ist dichte Krystallisation eingetreten, welche aus einem Gemisch zweier Formen, gelbroter Rosetten und farblosen Nadelbüscheln, besteht. Ausbeute 2.5 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol oder Eisessig erhält man ausschließlich die gelbe Form II in kleinen, intensiv gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 102°; Chloroform, Essigester und Aceton lösen sehr leicht, Ligroin schwer. Aus etwas verdünnteren alkohol. Lösungen kommt auch wohl die farblose Verbindung heraus, wie denn auch verdünnte Lösungen farblos sind.

Analyse der gelben Substanz. 0.0610 g Sbst.: 0.1492 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O. — 0.0692 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.4, H 4.34, N 16.66. Gef. C 66.73, H 4.77, N 16.87.

Die farblose Modifikation I wird am besten durch Krystallisation aus mit etwas Ligroin versetztem Toluol erhalten, dabei ist auffallend, daß die Lösungen der gelben Substanz in Toluol auch gelb sind, es scheint also die Umwandlung erst im Momente der Krystallisation zu erfolgen, oder es ist in der Lösung ein Gleichgewicht beider Formen enthalten. Manchmal scheiden sich an den Rändern gelbe Krystalle ab, welche namentlich auch beim Verdunsten der Lösungsmittel entstehen. Die weißen Nadeln schmelzen bei 90° zu einem gelben Tropfen zusammen; erstarrt dieser, so zeigt er nun den Schmp. 102°. Die Lösungsverhältnisse beider Substanzen sind ziemlich gleich.

Analyse der farblosen Verbindung. 0.1286 g Sbst.: 0.3121 g CO<sub>2</sub>, 0.0527 g H<sub>2</sub>O. — 0.0639 g Sbst.: 9.4 ccm N (23°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.4, H 4.34, N 16.66. Gef. C 66.21, H 4.57, N 16.92.

Konz. Salzsäure löst die gelbe Substanz rasch und bildet beim Stehen ein farbloses Salz, bei der farblosen findet die gleiche Umwandlung ohne Lösung nur langsam statt. Die isolierte Verbindung färbt sich gegen 180° grünlich und schmilzt gegen 205–210° unter Aufschäumen zu einer dunkelgrünen Masse. Auch beim Stehen der Krystalle und in salzsaurer Lösung tritt allmählich Grünfärbung ein. Wird das salzsaure Salz mit Soda-Lösung behandelt, so wird die gelbe Form erhalten, am besten durch Eingießen der Eisessig-Lösung in Soda, auch Wasser allein bewirkt oberflächliche Gelbfärbung.

Ein Acetylderivat entsteht durch Erhitzen der Eisessig-Lösung einer der Formen mit Essigsäure-anhydrid während 1–2 Stdn. auf dem Wasserbade. Durch Wasserzusatz wird die Substanz zuerst ölig gefällt, doch erstarrt sie bald. Aus verd. Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 142.5°.

0.1074 g Sbst.: 12.85 ccm N (19°, 765 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.24. Gef. N 14.08.

<sup>1)</sup> B. 46, 3976 [1913].

*m*-Chlorphenyl-anilino-essigsäurenitril.

3 g *m*-Chlor-mandelsäurenitril<sup>2)</sup> und 1.9 g Anilin wurden in 5 g Alkohol gelöst und mit einer geringen Menge Cyankalium versetzt. Nach 2 Tagen wird mit einigen Tropfen Eisessig und dann mit wenig Wasser versetzt. Das abgeschiedene Rohprodukt wird abgepreßt und aus Ligroin unter Zusatz von etwas Benzol und Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich und schmilzt bei 83°. Eine farbige Modifikation wurde nicht beobachtet, auch ist die Verbindung gegen konz. Salzsäure indifferent.

0.070 g Sbst.: 6.75 ccm N (20°, 766 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 11.55. Gef. N 11.32.

*p*-Nitro-mandelsäurenitril setzt sich, wie schon früher festgestellt wurde<sup>3)</sup>, mit Anilin nicht in einheitlicher Weise um und führt zu hochmolekularen Substanzen; neuerlich angestellte Versuche ergaben auch nur ähnliche Resultate.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 163. W. Autenrieth und Wilhelm Meyer: Über Sulfophosphorchloride der allgemeinen Formeln SP(OR)Cl, und SP(OR)<sub>2</sub>Cl und Derivate der fünfbasischen Thiol-phosphorsäure (HO)<sub>4</sub>P(SH).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1924.)

Nach Autenrieth und O. Hildebrand<sup>1)</sup> tritt Phosphorsulfochlorid bei Gegenwart von wäßriger Natronlauge mit Phenolen, Thiophenolen sowie mit primären aromatischen Aminen leicht in Reaktion. Je nach den äußeren Bedingungen werden bei den Versuchen mit Phenolen eines, zwei oder alle drei Chloratome des Phosphorsulfochlorids durch den betreffenden Phenolrest ersetzt, somit unter Bildung von SP(OR)Cl<sub>2</sub>, SP(OR)<sub>2</sub>Cl und SP(OR)<sub>3</sub>. Beispielsweise liefert eine Lösung von Phenol in verdünnter Lauge (mit höchstens 10% NaOH) und ohne Anwendung von Wärme hierbei ein Gemenge von Phenoxy-sulfophosphordichlorid, SP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>, und Diphenoxy-sulfophosphormonochlorid, SP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, während der neutrale Ester das Triphenyl-thiophosphat, SP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, bei stärkerer Laugen-Konzentration und beim Arbeiten in der Siedehitze erhalten wird.

Man sollte von vornherein annehmen, daß unter den letzteren Versuchsbedingungen auch SP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> und SP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl den neutralen Ester leicht bilden würden. Dies ist aber nicht der Fall; selbst bei der Einwirkung des Phenoxy-sulfophosphordichlorides auf eine kochende Lösung von viel Phenol in stärkerer Lauge (25–30% NaOH) bleibt die Substitution auf der zweiten Stufe, also bei der Bildung des Diphenoxy-sulfophosphormonochlorides stehen. Bei dieser Arbeitsweise läßt sich das zweite Chloratom des Dichlorides unter keinen Umständen durch OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ersetzen.

<sup>2)</sup> Die Substanz wurde aus *m*-Chlor-benzaldehyd in der dreifachen Menge Eisessig durch Zugabe von konz. Cyankalium-Lösung bei niedriger Temperatur dargestellt und nach 6 Stdn. mit Wasser ausgefällt; sie ist ölig.

<sup>3)</sup> Otto Fritsch, Dissertation, Leipzig 1913.

<sup>1)</sup> B. 31, 1094 [1898].