

Nitrierung des acetyl-sulfanilsauren Kaliums.

506 g des feingepulverten Salzes werden allmählich in 1500 g Schwefelsäure von 66 Bé. eingetragen und durch energisches Rühren und Erwärmen auf 50° in Lösung gebracht. Durch äußere Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung kühlt man dann auf 5° ab und läßt bei dieser Temperatur eine Mischung von 150 g 85-proz. Salpetersäure und 150 g Schwefelsäure von 66 Bé. tropfenweise einfließen. Ist die ganze Mischsäure eingetragen, so rührt man noch 3–4 Stdn. weiter und überläßt das Reaktionsgemisch dann über Nacht sich selbst. Hiernach gießt man es in dünnem Strahl auf 7 kg fein zerstoßenes Eis, wobei geringe Mengen Dinitranilin sich abscheiden. Zu der klaren Lösung gibt man 138 g Kaliumcarbonat und neutralisiert mit feingepulvertem Marmor. Man kocht dann auf, filtriert heiß vom Gips ab, wäscht diesen mit heißem Wasser wiederholt durch und dampft die Filtrate über freier Flamme ein. Beim Zusetzen von Kaliumchlorid scheidet sich nunmehr das Kaliumsalz der *o*-Nitro-*N*-acetyl-sulfanilsäure ab. Ausbeute 550 g.

Abspaltung der Sulfo- und Acetylgruppe.

299 g des Kaliumsalzes werden in 1500 ccm 67-proz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die klare Lösung läßt man in Eiswasser einfließen, wobei das *o*-Nitro-anilin sich größtenteils abscheidet. Um den Rest zu gewinnen, neutralisiert man die Mutterlaugen mit Calciumcarbonat, zum Schluß mit Ammoniak und treibt das *o*-Nitro-anilin mit Wasserdampf über. Die Ausbeute beträgt 110 g, d. h. 80% der Theorie.

Athen, den 4. September 1925.

418. Hermann Leuchs und Georg Kowalski:
Über den α -Hydrindon- β -oxalester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1925.)

In derselben Weise, wie Hückel und Goth¹⁾ das α -Tetralon mit Oxalester kondensiert haben, stellten wir aus dem α -Hydrindon, das wir gerade in Händen hatten, den Hydrindon-oxalester von der Formel I dar. Während diese analoge Umsetzung glatt verlief, gelang es uns im Gegensatz zum Vorbilde nicht, den neuen Ester durch Abspaltung von Kohlenoxyd in den Hydrindon- β -carbonsäureester zu verwandeln, dessen Verhalten gegen Phenyl-hydrazin bei höherer Temperatur uns interessiert hätte. Wir konnten so nur den ersten Ester näher untersuchen.

Mit Anilin bei 100° lieferte er das Hydrindon-oxanilid, bei gelinder Verseifung die Hydrindon-oxalsäure, die beim Erhitzen Kohlen-di- und -monoxyd abspaltete, wobei jedoch nur wenig Hydrindon entstand.

Mit Phenyl-hydrazin fiel in der Kälte ein einfaches Anlagerungsprodukt $C_{19}H_{20}O_4N_2$, das nicht ein Salz der Enol-Form zu sein schien. Beim Kochen mit der Base in alkoholischer Lösung erhielt man nebeneinander zwei Phenyl-hydrazone $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Das erste schmilzt bei 156–158°, das zweite bei 173–174°. Beide unterscheiden sich chemisch durch ihr Ver-

¹⁾ B. 57, 1285 [1924].

(bei 23.2 g). Er wurde aus 10 Raum-Teilen Alkohol zu feinen, schwach gelblichen, prismatischen Nadeln umgelöst.

$C_{13}H_{12}O_4$ (232). Ber. C 67.24, H 5.17. Gef. C 67.11, 67.23, H 5.27, 5.27.

Der Ester schmilzt bei $71-72^{\circ}$, er siedet unter 10 mm bei 203° . Er ist in warmem Äther ziemlich leicht löslich, schwer in warmem Petroläther und den Alkoholen in der Kälte, sonst meist sehr leicht löslich. Schwefelsäure löst gelb; verd. Laugen nehmen nur allmählich auf. Alkoholisches Eisenchlorid gibt braunviolette Färbung.

Das Hydrindon-oxanilid entstand bei 1-stdg. Erhitzen von 1.16 g Ester mit 2 Mol. Anilin auf 100° . Die Krystalle wusch man mit Äther und löste sie aus 75 ccm heißem Eisessig zu 0.8 g feinen, gelblichen Nadeln um, die von $229-231^{\circ}$ schmolzen und in organischen Mitteln sehr schwer löslich waren.

$C_{11}H_{18}O_2N$ (279). Ber. C 73.12, H 4.66, N 5.02. Gef. C 72.89, H 4.77, N 5.06.

Zur Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Hydrindon-oxalester erhitzte man 5 g reinen oder rohen Ester mehrere Stunden im Vakuum auf 200° . Es wurde keine oder nur eine sehr geringe Gasabgabe beobachtet, und bei der Destillation wurde der Ausgangs-Ester zurückgewonnen. Zufügung von etwas Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure oder Erhitzen auf $260-290^{\circ}$ lieferte neben etwas Hydrindon nur verharzte Stoffe.

1-Hydrindon-2-oxalsäure.

2.32 g Ester verrieb man mit 20 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und erwärmte die Lösung noch 30 Min. auf $30-40^{\circ}$. Dann gab man 10 ccm *n*-HCl zu, wobei ein schwer lösliches Salz in Nadeln fiel. Man löste es wieder durch Erhitzen und fällte die freie Säure in Form voluminöser, feiner Nadeln aus: 1.9 g (ber. 2.04 g). Man krystallisierte sie aus 100 Raum-Teilen heißem Benzol zu dünnen, flachen Nadeln und Prismen von gelblicher Farbe um.

$C_{11}H_8O_4$ (204). Ber. C 64.70, H 3.93. Gef. C 64.79, 64.85, H 3.98, 4.08.

Die Säure sintert von 205° an und schmilzt gegen 215° unter Gasentwicklung; im Vakuum sublimiert sie überwiegend unzersetzt. Sie löst sich schwer in Chloroform, absol. Alkohol, Eisessig, leicht in heißem, merklich in warmem Äther, sehr schwer in Wasser von 100° . Natriumacetat-Lösung nimmt in der Wärme auf, in der Kälte fallen feine Nadeln des Natriumsalzes. Ebenso verhält sich die Säure gegen Natrium- oder Kaliumbicarbonat.

Beim Erhitzen auf $220-230^{\circ}$ verlor die Säure Kohlen-di- und monooxyd. Bei einer Destillation im Vakuum nach $\frac{1}{4}$ Stde. destillierten noch 15% Säure und 5-10% Hydrindon.

Hydrindon-oxalester und Phenyl-hydrazin.

Zu einer Lösung von 0.9 g Ester (statt 0.77 g) in 8 ccm absol. Alkohol gab man 0.36 g Phenyl-hydrazin ($\frac{1}{300}$ Mol.). Die gelbe Flüssigkeit schied sofort vierseitige, schwach schiefe Täfelchen ohne Farbe ab: 1.05 g bei 0° statt 1.13 g. Man wusch mit Alkohol, Äther und trocknete auf Ton.

Bei 15° und 15 mm über P_2O_5 kein Verlust.

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ (340). Ber. C 67.06, H 5.88, N 8.24. Gef. C 66.87, H 5.88, N 8.27.

Der Körper sinterte von 90° an und schmolz bei $95-96^{\circ}$ hellbraun. Er ist in Chloroform leicht, in Äther sehr wenig löslich. Eisenchlorid in Alkohol

gibt eine braune Lösung. 5-n. HCl nimmt nicht auf; sie verändert, ebenso Trocknen bei 78°, wobei das Hydrazon vom Schmp. 158° und andere Stoffe entstanden.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_4N_2$ und Salzsäure.

Man ließ 1 g des Körpers als Pulver mit 100 ccm 5-n. Salzsäure unter öfterem Schütteln 40 Stdn. bei 15° stehen. Die Blättchen gingen dabei in gelbe Nadeln über. Man verdünnte mit Wasser und saugte ab: 0.9–0.95 g vom Schmelzbereich 110–150°. Durch Aufnehmen in 25 ccm heißem absol. Alkohol und Abkühlen erhielt man 0.4 g grünliche Prismen, die, mit 3 ccm Äther ausgewaschen und nochmals aus 50 Raum-Teilen Alkohol umgelöst, bei 150° sinterten und bei 156–158° schmolzen, also das Phenyl-hydrazon $C_{19}H_{18}O_3N_2$ waren (vergl. unten).

Das erste alkohol. Filtrat gab nach dem Absaugen feine Nadeln und noch mehr davon beim Verwässern: 0.3–0.4 g. Man löste sie fraktioniert aus 4–6 ccm absol. Alkohol um.

$C_{19}H_{18}O_3N_2$ (304). Ber. C 75.00, H 5.27. Gef. C 74.53, 74.94, H 5.37, 5.53.

Der Körper schmilzt bei 125–127°. Er ist in Eisessig, Chloroform, Benzol sehr leicht löslich, leicht in Aceton, Essigester, in Äther ziemlich leicht, in warmem Petroläther ziemlich schwer. Er krystallisiert in zwei Formen, in langen, prismatischen Nadeln, besonders in der Hitze, aber auch in der Kälte und in derben, vier- und sechsseitigen Tafeln, in die die Nadeln übergehen. Beide Formen bestehen aber lange nebeneinander. Bei langsamer Krystallisation kann man die Tafeln gut von den gelblichen Körnern des Hydrazons vom Schmp. 158° auslesen. Alkoholisches oder Schwefelsäure-Eisenchlorid gibt keine Farbreaktion.

Man kann die Hauptmenge (0.3 g) des Hydrazons auch durch Aufnehmen in 40 ccm kaltem Äther isolieren.

Phenyl-hydrzone des Hydrindon-oxalesters.

Man kochte 0.54 g Phenyl-hydrazin in 10 ccm absol. Alkohol mit 1.3 g Ester (statt 1.16 g) $\frac{3}{4}$ Stdn. am Rückflußkühler. Die rotgelbe Lösung schied beim Abkühlen sofort 0.5 g gelbe Krystalle ab. Man löste sie aus 50 Raum-Teilen absol. Alkohol zu derben, grünlichen, rechtwinkligen Prismen (0.45 g) um, die man auf Ton trocknete.

Bei 75° und 15 mm kein Verlust.

$C_{19}H_{18}O_3N_2$ (322). Ber. C 70.81, H 5.59, N 8.70.
Gef. „ 70.75, 70.93, „ 5.70, 5.78, „ 8.71, 8.76.

Der Körper sintert bei 150° und schmilzt bei 156–158° (gelb) ohne Aufschäumen; er bleibt dabei im wesentlichen unverändert. Er ist in Chloroform leicht löslich, in Eisessig, Benzol ziemlich schwer, in warmem Äther schwer löslich.

Das erste alkohol. Filtrat gab mit Wasser einen allmählich krystallisierenden, rötlichen Niederschlag: 0.75 g. Äther zog noch 0.3 g aus. Man löste die 0.75 g in 25 ccm Äther, filtrierte und versetzte mit 25 ccm Petroläther. Es fielen 0.37 g derbe, sechsseitige Tafeln, die schwach rot, nach Behandlung mit Tierkohle rein gelblich waren.

Bei 75° und 15 mm kein Verlust.

$C_{19}H_{18}O_3N_2$ (322). Ber. C 70.81, H 5.59, N 8.70.
Gef. „ 70.41, „ 70.91, „ 5.69, 5.73, „ 8.42.

Das Hydrazon wird von 135° an gelb, sintert schwach und schmilzt bei 173—174° (braun). Dabei wandelt es sich in das Hydrazon Nr. I vom Schmp. 158° um.

Es löst sich leicht in Chloroform, Eisessig, Benzol in absol. Alkohol (wollige Nadeln) und Äther ziemlich leicht, in Petroläther sehr schwer.

Aus dem Äther-Petroläther-Filtrat erhielt man durch Eindunsten neben Tafeln noch feine Nadeln, die gegen 170° schmolzen. Sie lösten sich in warmem Äther sehr schwer, fielen aber beim Einengen nur zum kleinsten Teile wieder aus. Aus ihrem Filtrat gewann man durch Petroläther wieder die Tafeln vom Schmp. 174°. Auch aus 100 Raum-Teilen heißem absol. Alkohol fielen nur sehr wenig wollige Nadeln. Entsprechend gaben die einheitlichen Tafeln aus Äther, besonders beim Eindunsten, neben Tafeln feine Nadeln von ähnlichem Schmelzbereich. Es liegt offenbar ein Übergang zwischen zwei Formen vor.

Phenyl-hydrazone und Salzsäure.

Man ließ 0.3 g des Hydrazons Nr. I vom Schmp. 158° als Pulver unter häufigem Umschütteln mit 30 ccm 5-n. HCl 4 Tage bei 15° stehen. Man gewann 0.3 g vom gleichen Schmelzpunkt zurück (Mischprobe). Man sättigte, ohne zu kühlen, die Aufschlämmung von 0.3 g in 15 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff bis zur Lösung und ließ 2 Tage bei 15° stehen. Es waren dann 0.02 g lange Nadeln und 0.08 g sechsseitige, klare Tafeln ausgefallen. Wasser fällte noch 0.17 g Nadeln. Alle drei Fraktionen schmolzen bei 120 bis 127°, krystallisierten aus Alkohol zuerst in Nadeln, dann in Tafeln vom Schmp. 126—127°. Es lag also das Anhydrid $C_{18}H_{16}O_2N_2$ vor.

Man behandelte 0.5 g Hydrazon Nr. II vom Schmp. 174° wie oben mit 5-n. HCl. Nach einer Stunde war das Pulver in feine Nadeln übergegangen, die man nach 24 Stdn. absaugte: 0.45 g vom Schmelzbereich 120—125°. Aus wenig Alkohol erhielt man Nadeln oder Tafeln, die bei 126—127° schmolzen.

Semicarbazon des Hydrindon-oxalesters.

0.58 g Ester in 15 ccm absol. Alkohol wurden 1 Stde. mit einer nicht alkalisch reagierenden²⁾ Mischung von 0.35 g Semicarbazidsalz und 2.5 ccm *n*-Lauge gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser und dann beim Einengen fielen 0.5 g und 0.2 g körnige Krystalle. Man löste sie aus 10 ccm absol. Alkohol zu derben, sechsseitigen Krystallen oder solchen von faßartigem Aussehen um.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$ (289). Ber. C 58.13, H 5.19, N 14.5. Gef. C 58.11, H 5.63, N 14.7.

Der Körper schmilzt bei 161—163°. Er ist fast farblos, löst sich leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. Alkoholisches Eisenchlorid gibt keine Reaktion.

Semicarbazon und alkoholische Salzsäure.

Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 0.5 g mit 10 ccm absol. Alkohol, der 1 g HCl enthielt, goß man in Wasser und löste den Niederschlag aus 5 ccm absol. Alkohol zu 0.32 g rechtwinkligen Täfelchen oder Prismen um.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$ (288). Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.
Gef. „ 68.14, 68.65, „ 5.50, 5.42, „ 12.22, 12.40.

²⁾ Ein sonst beobachtetes Produkt war das schwerlösliche Hydrindon-semicarbazon vom Schmp. gegen 235°.

Der Körper schmilzt bei 173—174°. Er ist in Äther ziemlich schwer, sonst ziemlich leicht bis leicht löslich. Heißes Wasser löst sehr wenig.

Oxim des Hydrindon-oxalesters.

Man kochte 0.58 g Ester in 20 ccm absol. Alkohol mit 1.5 Mol. Hydroxylaminsalz und 1 Mol. 10-n. Lauge 2 Stunden. Durch Verwässern, Ausziehen mit Chloroform und Krystallisation aus 5 ccm Alkohol erhielt man 0.3 g und 0.15 g schief abgeschnittene, derbe Prismen.

Bei 100° und 15 mm kein Verlust.

$C_{13}H_{18}O_4N$ (247). Ber. C 63.16, H 5.25, N 5.67. Gef. C 62.96, H 5.56, N 5.80.

Das Oxim sintert von 145° an und schmilzt bei 155—157° rötlich ohne Gasabgabe. Es ist in Äther ziemlich leicht, in Petroläther sehr schwer löslich, sonst meist leicht löslich. Alkoholisches Eisenchlorid gibt keine Reaktion.

Oxim und alkoholische Salzsäure.

Man erhitzte 1.5 g Oxim mit 30 ccm absol. Alkohol, der 3 g HCl enthielt, 1/2 Stde., goß in Wasser und zog mit Chloroform aus. Dessen Rückstand behandelte man mit zweimal je 25 ccm warmem Petroläther, wobei wenig Schmiere ungelöst blieb. Die Auszüge lieferten in einigen Fraktionen 1.1 bis 1.2 g Prismen von ähnlichem Schmelzpunkt. Die ganze Menge löste man für die Analyse zuerst aus 50 Raum-Teilen Petroläther, dann aus 3 Raum-Teilen gewöhnlichem Alkohol zu farblosen Prismen um.

Bei 20° (und 95°) und 15 mm kein Verlust.

$C_{15}H_{17}O_3N$ (275). Ber. C 65.46, H 6.18, N 5.09, $(OC_2H_5)_2$ 32.7.
Gef. „ 65.33, 65.38, „ 6.30, 6.52, „ 5.03, „ 31.9.

Der Körper schmilzt bei 61°. Er ist in organischen Mitteln sehr leicht löslich, schwer in gewöhnlichem Alkohol bei 0° und in Petroläther.

Versuch der Alkylierung des Hydrindon-oxalesters.

Man kochte das Natriumsalz aus 1.16 g Ester in 30 ccm absol. Alkohol 3 Stdn. mit einem Überschuß von Bromäthyl, wobei der Niederschlag pulverig wurde. Man goß in *n*-HCl und zog mit Äther aus. Nach Entfernung von Säure und Ausgangs-Ester behandelte man das ölige Produkt mit Semicarbazid in Alkohol. Beim Abdampfen krystallisierten 0.4 g, die aus 10 Tln. Eisessig als lange, derbe Prismen fielen.

Sie verloren auf Ton kurz getrocknet bei 15 mm und 95° über P_2O_5 37—38 % Eisessig.

$C_{10}H_{11}ON_3$ (189). Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.
Gef. „ 63.19, „ 5.99, „ 21.86.

Das Produkt färbt sich von 220° an und schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Es ist also identisch mit dem Semicarbazon des Hydrindons³⁾. Das gleiche Semicarbazon wurde auch erhalten, als das Natriumsalz des Esters für sich allein in Alkohol gekocht worden war.

³⁾ B. 52, 106 [1919]; Soc. 71, 241 [1897]. Die Angabe von Kipping über den Gehalt des Körpers von 38 % gleich 7 Mol. H_2O scheint nicht zu stimmen, da wir bei unserem Präparat allerdings aus Eisessig, nicht aus verd. Essigsäure diese 38 % als Essigsäure titrieren konnten.