

Ansäuern die Dibenzal-thioglykolsäure in einer Ausbeute von 62% lieferte. (Walter Meyer.)

Bei diesen beiden Kondensationen treten im Gegensatz zu den Diphenylfulgensäure-Synthesen sehr wenig Harze auf. Der Thiodiglykolsäure-ester reagiert also mit dem Benzaldehyd, sowohl in ätherischer als ganz besonders in alkoholischer Lösung viel glatter als der Bernsteinsäure-ester. Die Wasserstoffatome seiner beiden Methylene werden eben durch je ein Carboxäthyl und durch das Schwefelatom sehr gelockert. Das Schwefelatom ist hiernach also dem Äthylenradikal des ebenfalls leicht kondensierbaren Phenyl-itaconsäure-esters in seiner Wirkung auf das benachbarte Methylen gleichzustellen.

Dibenzal-thiodiglykolsäure-anhydrid (II) entsteht bei 6—8-stdg. Kochen der Dibenzal-thiodiglykolsäure mit der 3-fachen Menge Acetylchlorid. Krystallisiert beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit in citronengelben, glänzenden Nadeln aus. Schmp. 110° (aus Schwefelkohlenstoff oder Benzin).

0.1947, 0.1682 g Sbst.: 0.5012, 0.4318 g CO₂, 0.0699, 0.0629 g H₂O. — 0.1861, 0.2459 g Sbst.: 0.1449, 0.1938 g BaSO₄. — 0.6754, 0.9163 g Sbst. erniedrigen in 21.97 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.483°, 0.649°.

C₁₈H₁₂O₃S. Ber. C 70.10, H 3.93, S 10.40, M.-G. 308.
Gef. „ 70.23, 70.04, „ 4.02, 4.19, „ 10.69, 11.07, „ 318, 321.

Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Alkohol, Benzol, sehr schwer in Benzin oder Petroläther.

Leipzig und Lund, im Dezember 1925.

43. W. Borsche und A. Fritzsche:

Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen, VII.¹⁾ Zur Kenntnis der Isonitroso-acetanilide.

[Aus d. Allgem.-chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1926.)

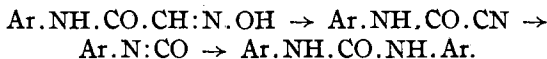
Die Anilide der Isonitroso-essigsäure, Ar.NH.CO.CH:N.OH, die durch das Verfahren von Sandmeyer so außerordentlich bequem zugänglich geworden sind, laden durch ihre große Reaktionsfähigkeit zu mannigfachen Versuchen ein. Wir sind mit solchen schon seit längerer Zeit beschäftigt und möchten heute einiges davon berichten.

Die Übertragung der Sandmeyerschen Reaktion auf die nitrierten Aniline²⁾ hatte uns nur Isonitroso-acet-mononitro-anilide geliefert, aber schon beim 2.4-Dinitro-anilin versagt. Wir haben nun gefunden, daß Isonitroso-acet-2.4-dinitro-anilid, (NO₂)₂^{2.4}C₆H₃(NH.CO.CH:N.OH)¹, durch weiteres Nitrieren von Isonitroso-acet-4-nitro-anilid oder auch aus Isonitroso-acetanilid selbst ohne Schwierigkeit erhalten werden kann. Die Konstitution des Nitrierungsproduktes, aus Analogiegründen von vornherein kaum zweifelhaft, läßt sich experimentell leicht beweisen. Es verwandelt sich nämlich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid in das bekannte Acet-2.4-dinitro-anilid, (NO₂)₂^{2.4}C₆H₃(NH.CO.CH₃)¹. Auch in anderen Isonitroso-acetaniliden, die wir der gleichen Behandlung unterwarfen, wurde Isonitrosoacetyl dabei durch Acetyl verdrängt. Es glückte uns auf diesem

¹⁾ VI. Mitteilung: B. 57, 1770 [1924].

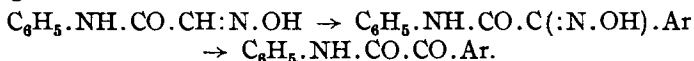
²⁾ B. 57, 1149 [1924].

Wege nicht, zu den Cyan-formaniliden, Ar.NH.CO.CN, zu kommen³⁾. Sie sind uns aber als (nicht isolierte) Zwischenprodukte begegnet, als wir die Isonitroso-acetanilide in Pyridin mit Benzoylchlorid zusammenbrachten. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches erhielten wir nämlich weder die Benzoylverbindungen der Isonitroso-acetanilide noch durch Verdrängung von Isonitrosoacetyl Benzanilide, sondern Diaryl-harnstoffe, die sich jedenfalls folgendermaßen gebildet hatten:



Das Isonitroso-acetanilid war zunächst zum Cyan-formanilid anhydriert. Dieses hatte Cyanwasserstoff abgespalten und Aryl-isocyanat gegeben, das dann in Berührung mit Wasser in bekannter Weise weiter verändert worden war.

Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit gefunden, daß sich Isonitroso-ketone der allgemeinen Formel R.CO.CH:N.OH in alkalischer Lösung durch aromatische Diazo-Verbindungen oft recht glatt arylieren lassen⁴⁾. Wir haben diese Reaktion jetzt mit gutem Erfolg auf die Isonitroso-acetanilide übertragen und aus den so gewonnenen Aryl-iso-nitroso-acetaniliden durch Hydrolyse die zugehörigen Aryl-glyoxylsäure-anilide gewonnen:



Die Hydrolyse der nicht arylierten Isonitroso-acetanilide zu Glyoxylsäure-aniliden ist schwieriger. Wir wollen darauf wie auf einige weitere Abwandlungen der Isonitroso-acetanilide erst in einer späteren Veröffentlichung näher eingehen.

Beschreibung der Versuche.

I. Isonitroso-acet-2.4-dinitro-anilid aus Isonitroso-acetanilid.

Isonitroso-acetanilid (oder Isonitrosoacet-*p*-nitroanilid) wird in kleinen Anteilen in die 10-fache Menge eisgekühlter, reiner Salpetersäure (D. 1.5) eingetragen. Man überläßt die gelbbraune Lösung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, rührt sie dann in das 10-fache Volumen Eiswasser und krystallisiert den hellgelben, flockigen Niederschlag nach dem Trocknen im Exsiccator aus möglichst wenig Eisessig um. Er setzt sich daraus in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 184° ab. Ausbeute an Rohprodukt etwa 80%, an reinem etwa 50% der Theorie⁵⁾.

0.0923 g Sbst.: 0.1288 g CO₂, 0.0180 g H₂O.

C₈H₆O₈N₄. Ber. C 37.80, H 2.36. Gef. C 38.07, H 2.18.

Umwandlung in Acet-2.4-dinitro-anilid: 1 g der Isonitroso-Verbindung wird 1—2 Stdn. mit 10 ccm Acetanhydrid gekocht, danach ein Teil des Anhydrids abdestilliert, der Rest durch Wasser zersetzt und das

³⁾ Karrer, Helv. 7, 1032 [1924], hat sie inzwischen aus den Isonitroso-acetaniliden mit Hilfe von Thionylchlorid gewonnen.

⁴⁾ B. 40, 737 [1907].

⁵⁾ Isonitroso-acet-*m*-nitro-anilid gibt unter den gleichen Bedingungen nichts Krystallisierbares, Acetanilid selbst, neben Pikramid, ein in Alkohol leicht lösliches, rotes Pulver, das bereits beim Trocknen auf dem Wasserbad lebhaft verpuffte.

Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, gelbe Nadeln, die für sich und mit Acet-2,4-dinitroanilid gemischt bei 120° schmelzen⁶⁾.

IIa. *s*-Diphenyl-harnstoff aus Isonitroso-acetanilid.

1.64 g Isonitroso-acetanilid wurden in 10 ccm Pyridin mit 1.6 g Benzoylchlorid zusammengebracht, das Ganze nach 12 Stdn. in 100 ccm 10-proz. Essigsäure eingerührt. Dabei fiel ein dunkles Öl aus, das langsam erstarrte. Nach 3 Tagen wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 236° und der Zusammensetzung des Carbanilids, Ausbeute 0.4 g.

2.964 mg Sbst.: 8.007 mg CO₂, 1.650 mg H₂O. — 3.372 mg Sbst.: 0.395 ccm N (18°, 735 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21. Gef. C 73.70, H 6.22, N 13.29.

IIb. *s*-Di-*[m*-nitro-phenyl]-harnstoff aus Isonitroso-acet-*m*-nitro-anilid.

Das Rohprodukt aus 2.09 g Isonitroso-acet-*m*-nitroanilid + 10 ccm Pyridin + 1.6 g Benzoylchlorid ließ sich nach dem Erstarren durch Auskochen mit Alkohol in zwei Stoffe zerlegen. Der alkohol-lösliche krystallisierte aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln, schmolz bei der für *s*-Di-*[m*-nitro-phenyl]-harnstoff angegebenen Temperatur (239°) und enthielt die entsprechende Menge Stickstoff.

3.068 mg Sbst.: 0.489 ccm N (16.5°, 749 mm). — C₁₃H₁₀O₆N₄. Ber. N 18.54. Gef. N 18.52.

Der alkohol-unlösliche Rückstand verwandelte sich beim Umlösen aus Eisessig in gelbe Prismen, begann bei 225° zusammenzubacken und schmolz gegen 260°. Nach Eigenschaften und Zusammensetzung könnte er das bisher noch nicht bekannte Tri-*[m*-nitro-phenyl]-isocyanurat sein.

3.072 mg Sbst.: 5.743 mg CO₂, 0.882 mg H₂O. — 3.580 mg Sbst.: 0.524 ccm N (17.5°, 748 mm).

(C₇H₄O₃N₂)₃. Ber. C 51.22, H 2.44, N 17.07. Gef. C 51.00, (H 3.20), N 16.93.

Einfach molekulares *m*-Nitrophenyl-isocyanat⁷⁾ schmilzt bei 49° und hätte sich beim Kochen mit Alkohol in *m*-Nitrophenyl-urethan verwandelt.

III. Isonitroso-acetanilid und aromatische Diazo-Verbindungen.

Phenyl-glyoximsäure-anilid, C₆H₅.C(:NOH).CO.NH.C₆H₅.

In eine eiskalte Lösung von 3.28 g Isonitroso-acetanilid in 50 ccm 10-proz. Natronlauge läßt man unter gutem Rühren langsam die Diazoniumchlorid-Lösung aus 2.79 g = 1.5 Mol. Anilin (etwa 50 ccm) einlaufen. Die Umsetzung zwischen beiden vollzieht sich unter lebhafter N₂-Entwicklung. Nach 24 Stdn. filtriert man von dem schaumig ausgeschiedenen, rotbraunen Harz in einen Überschuß verdünnter Essigsäure und fällt dadurch das rohe Phenyl-glyoximsäure-anilid in bräunlichgelben Flocken aus. Es löst sich leicht

⁶⁾ Ebenso haben wir erhalten: aus Isonitroso-acet-4-nitroanilid Acet-4-nitroanilid (Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat 207°), aus Isonitroso-acet-3-nitroanilid Acet-3-nitroanilid (Schmp. 151°) und aus 5-[Isonitroso-acetamino]-isatin (B. 57, 1152 [1924]) 5-Acetamino-isatin, aus heißem Wasser tiefrote Blättchen, Schmelzpunkt nach Sintern von 270° ab 282—283°.

2.772 mg Sbst.: 0.344 ccm N (19°, 739 mm). — C₁₀H₈O₂N₂. Ber. N 13.73. Gef. N 14.00.

⁷⁾ Stoermer, B. 42, 3133 [1909].

in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol und krystallisiert aus letzterem in breiten, farblosen Nadeln vom Schmp. 154—155°. Ausbeute an Rohprodukt etwa 75%, an reiner Verbindung 60—65% der Theorie.

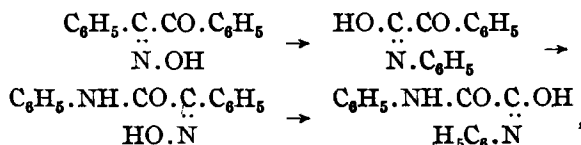
0.0712 g Sbst.: 0.1824 g CO₂, 0.0335 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.00, H 5.00. Gef. C 69.90, H 5.26.

Zur Umwandlung in Phenyl-glyoxylsäure-anilid, C₆H₅.CO.CO.NH.C₆H₅, werden 2.4 g des Oxims mit 30 ccm 2-n. Schwefelsäure 2 Stdn. über freier Flamme gekocht; Es schmilzt dabei zu einem rotbraunen Öl zusammen, das, mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet, nach dem Abtreiben des Äthers schnell strahlig-krystallin erstarrt. Es krystallisiert aus verd. Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 63°.

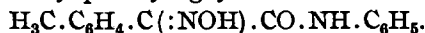
0.0983 g Sbst.: 5.05 ccm N (18°, 769 mm). — C₁₄H₁₁O₂N. Ber. N 6.22. Gef. N 6.10.

Phenyl-glyoxylsäure-anilid haben bereits Beckmann und Köster durch Umlagerung des β-Benzil-monoxims (Schmp. 113°) mit Phosphor-pentachlorid und synthetisch durch Wasser-Abspaltung aus dem Anilinsalz der Phenyl-glyoxylsäure gewonnen⁸⁾. Es liefert nach ihnen mit Hydroxylaminsalz und Natriumbicarbonat ein Oxim vom Schmp. 205—206°, das jedenfalls das theoretisch zu erwartende Stereoisomere unseres Phenyl-glyoximsäure-anilids ist und sich durch erneute Umlagerung in Oxanilid verwandeln läßt. Formuliert man diese Übergänge gemäß den neuen Anschauungen, die Meisenheimer vor einigen Jahren über die Konfiguration der beiden Benzil-monoxime und den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung entwickelt hat⁹⁾, so stellen sie sich folgendermaßen dar:



d. h. in dem Phenyl-glyoximsäure-anilid vom Schmp. 205—206° nehmen .OH und C₆H₅.NH.CO. die *syn*-Stellung zueinander ein, in dem Isomeren vom Schmp. 154—155° die *anti*-Stellung.

4-Methylphenyl-glyoximsäure-anilid,



Darstellung, wie vorher, aus 3.28 g Isonitroso-acet-anilid und 3.21 g *p*-Toluidin. Aus Alkohol bräunliche, fächerartig angeordnete Nadeln, aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 164—165°. Ausbeute etwa 40% der Theorie.

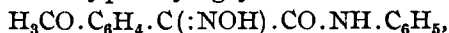
0.0803 g Sbst.: 7.55 ccm N (19°, 763 mm). — C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. N 11.02. Gef. N 11.03.

4-Methylphenyl-glyoximsäure-anilid wird infolge seiner geringeren Löslichkeit durch kochende 2-n. Schwefelsäure langsamer hydrolysiert als das Phenyl-Derivat. Man trennt den unangegriffenen Rest von dem gebildeten *p*-Toluyyl-glyoxylsäure-anilid durch verd. Natronlauge und erhält dann letzteres durch Krystallisation aus verd. Alkohol leicht rein in gelben, bei 124° schmelzenden Nadeln.

0.1003 g Sbst.: 5.05 ccm N (20°, 765 mm). — C₁₅H₁₃O₂N. Ber. N 5.85. Gef. N 5.90.

⁸⁾ A. 274, 7 ff. [1893].

⁹⁾ B. 54, 3206 [1921].

p-Methoxyphenyl-glyoximsäure-anilid,

aus Isonitroso-acet-anilid und *p*-Methoxyphenyl-diazoniumchlorid in einer Ausbeute von etwa 45% d. Th. gewinnbar, krystallisiert aus heißem Benzol in hellbraunen Nadelchen vom Schmp. 163—164°.

0.0797 g Subst.: 0.1951 g CO₂, 0.0385 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 66.67, H 5.18. Gef. C 66.78, H 5.40.

Das daraus erhaltene *p*-Methoxyphenyl-glyoxylsäure-anilid krystallisiert aus Alkohol in Drusen gelblicher, bei 107° schmelzender Nadeln.

0.0785 g Subst.: 0.2030 g CO₂, 0.0377 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 70.59, H 5.09. Gef. C 70.55, H 5.37.

Es wird schon in einer Abhandlung von Meisenheimer und Lange¹⁰⁾ beschrieben, die es nach den Verfahren von Beckmann und Kóstér aus β-4'-Methoxybenzil-7-oxim bzw. anisoyl-ameisensaurem Anilin erhielten.

44. Hermann Leuchs und Wilhelm Schmieder:

Über den Abbau von Derivaten der Brucinonsäure.

(Über Strychnos-Alkaloide, XXXXVI.)

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

(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Früheren Versuchen¹⁾ über den Azid-Abbau von Säuren der Brucin-Reihe lassen wir solche über das Phenyl-hydrizon der Brucinonsäure, ihr Semicarbazon²⁾ und ihr bisher nur als Ester bekanntes isomeres Hydrizon³⁾ folgen.

Das Phenyl-hydrizon C₂₈H₃₀O₇N₄ entstand glatt aus der Brucinonsäure, auch der Äthylester C₃₁H₃₄O₇N₄ und das Hydrazid C₂₉H₃₂O₆N₆ wurden leicht krystallisiert gewonnen. Hingegen fiel das Azid amorph, lieferte zwar qualitativ die erwarteten Reaktionen, gab aber beim Verkohlen in der Hauptsache nur ein amorphes Produkt, das nicht der Formel C₂₇H₂₈O₆N₄ entsprach, sondern annähernd dem Hydrat C₂₇H₃₀O₆N₄. Auch eine sehr geringe Menge daraus gewonnener gelblicher Nadeln war nicht der erwartete Stoff.

Das schon bekannte Semicarbazon²⁾ gab bei der Veresterung einen anscheinend einheitlichen Monoäthylester C₂₆H₃₁O₆N₅. Auch das Hydrazid C₂₄H₂₆O₇N₇ und das Azid daraus waren gut krystallisiert. Dieses lieferte durch Verkohlen Krystalle, woraus nach Abtrennung einer amorphen Beimengung das reine Abbauprodukt gewonnen und durch physikalische Eigenschaften, besonders durch die Drehung in Eisessig $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +322.7^{\circ}$ gekennzeichnet werden konnte.

Der Körper hat die Formel C₂₂H₂₅O₆N₅ und erscheint als das Semicarbazon des früher beschriebenen Keton-Hydrats C₂₁H₂₂O₆N₂, das aus dem Hydrizon I des Brucinonsäure-hydrazids erhalten war. Diese Beziehung besteht tatsächlich; denn mit Semicarbazid wurde aus dem Hydrat des

¹⁰⁾ B. 57, 282 [1924].

¹⁾ B. 56, 1780 [1923], 57, 1318, 1799 [1924].

²⁾ B. 42, 772 [1909]. ³⁾ B. 57, 1801 [1924].